

Fisika Termal

Termodinamika dan Fisika Statistik untuk Sains dan Teknik

Diterjemahkan oleh:

Dr. Bebeh Wahid Nuryadin, M.Si

dan Kelas Fisika Termal 2020

Diterjemahkan dari buku:

Thermal Physics

ISBN : 978-0-12-803304-3

Karya dari:

Robert F. Sekerka

Daftar Isi

Tentang Sampul..... **Error! Bookmark not defined.**

Kata pengantar..... **Error! Bookmark not defined.**

1..... 1

Termodinamika..... 1

1.1 Suhu.....1

1.2 Termodinamika versus Mekanika Statistik..... 3

1.3 Klasifikasi Variabel Status.....4

1.4 Energi dalam Mekanika.....5

1.5 Teori Kinetik Dasar.....8

2..... 10

Hukum Pertama Termodinamika.....10

2.1 Pernyataan Hukum Pertama..... 10

2.2 Usaha Kuastistik..... 12

2.3 Kapasitas Panas..... 14

2.4 Usaha karena Pemuaian Gas Ideal..... 17

2.5 Entalpi.....21

3..... 23

HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA.....23

3.1 Pernyataan Hukum Kedua..... 24

3.4 Kombinasi Hukum pertama dan kedua..... 31

3.5 Interpretasi Statistik dari Entropy..... 36

4..... 38

Hukum Ketiga Termodinamika..... 38

4.1 Pernyataan Hukum Ketiga..... 38

4.2 Implikasi Hukum Ketiga.....39

5..... 41

Sistem Terbuka..... 41

5.1 Sistem Terbuka Komponen Tunggal..... 41

5.2 Sistem Terbuka Multikomponen.....43

5.3 Teorema Euler dari Fungsi Homogen.....46

5.4 Potensi Kimia Gas Nyata, Fugacity.....50

5.5 Transformasi Legendre.....52

5.6 Jumlah Molar Parsial.....55

5.7 Entropy reaksi kimia.....58

6..... 61

Ekuilibrium dan Termodinamika Potensi..... 61

6.1 Kriteria Entropi..... 61

6.2 Kriteria Energi.....65

6.3 Kriteria Ekuilibrium Lainnya..... 68

6.4 Ringkasan Kriteria.....	72
7.....	74
Persyaratan Stabilitas.....	74
7.1 Persyaratan Stabilitas untuk Entropi.....	74
7.2 Persyaratan Stabilitas untuk Energi Dalam.....	78
7.3 Persyaratan Stabilitas untuk Potensi Lain.....	80
7.4 Konsekuensi Persyaratan Stabilitas.....	82
7.5 Perluasan Banyak Variabel.....	83
7.6 Prinsip Le Chatlier dan Le Chatlier-Braun.....	84
8.....	85
EkUILIBRIUM Fase Monokomponen.....	85
8.1 Persamaan Clausius-Clapeyron.....	86
8.2 Sketsa Fungsi Termodinamika.....	90
8.3 Diagram Fase di bidang v, p	93
9.....	95
EkUILIBRIUM Dua Fase untuk Fluida van der Waals.....	95
9.1 Persamaan Van Der Waals Fluid.....	95
9.1.1 Isoterm.....	96
9.2 Fungsi Termodinamika.....	98
9.3 EkUILIBRIUM Fase Dan Kesenjangan Miscibility.....	100
9.4 Energi Bebas Gibbs.....	5
10.....	10
Solusi Biner.....	10
10.1 Termodinamika Larutan Biner.....	10
10.2 Solusi Ideal.....	14
10.3 Diagram Fase untuk Zat Padat Ideal dan Cairan Ideal.....	16
10.4 Solusi Reguler.....	19
10.5 Solusi Biner Umum.....	23
11.....	24
Kekuatan Eksternal dan Sistem Koordinat Rotasi.....	24
11.1 Kondisi Keseimbangan.....	24
11.2 Bidang Gravitasi Seragam.....	26
11.3 Medan Gravitasi Tidak Seragam.....	33
11.4 Sistem Berputar.....	33
11.5 Medan listrik.....	34
12.....	36
Reaksi Kimia.....	36
12.1 Reaksi pada Volume atau Tekanan Konstan.....	36
12.2 Status Standar.....	39
12.3 EkUILIBRIUM dan Afinitas.....	40
12.4 Kondisi EkUILIBRIUM Eksplisit.....	43
12.5 Reaksi Bersamaan.....	49
13.....	50

Termodinamika Cairan - Fluid Interfaces.....50

13.1 Planar Interfaces dalam Fluida..... 51

13.2 Antarmuka Lengkung dalam Fluid..... 60

13.3 Persimpangan Antarmuka dan Sudut Kontak..... 65

13.4 Bentuk Permukaan Cair dalam Gravitasi.....67

14..... 75

Interface Termodinamika Padat-Cairan.....75

14.1. Interface Planar Padatan-Cairan.....76

14.2 Anisotropic dari γ 80

14.3. Kurva Interface Padatan – Cairan.....83

14.4. Menghadapi ke sebuah Planar Besar.....87

15..... 91

Teori Entropi dan Informasi.....91

15.1 Entropi sebagai Ukuran Gangguan..... 91

15.2 Teorema Boltzmann Eta.....94

16..... 98

Ensemble Mikrokanonis..... 98

16.1 Hipotesis Dasar Mekanika Statistik.....99

16.2 Two-State Subsystems..... 101

16.3 Harmonic Oscillators..... 104

16.4 Ideal Gas..... 107

16.5 Gas Ideal Multikomponen.....111

17..... 115

Ensemble Mikrokanonis Klasik..... 115

17.1 Teorema Liouville..... 115

17.2 Ensemble Mikrokanonis Klasik..... 118

18..... 120

Partikel yang Dapat Dibedakan dengan Energi Interaksi yang Dapat Diabaikan..... 120

18.1 Penurunan Distribusi Boltzmann..... 120

18.2 Subsistem Dua Keadaan.....123

18.3 Osilator Harmonik.....126

18.4 Rotator Linear Kaku..... 134

19..... 136

Ansambel Kanonik.....136

19.1 Tiga Derivasi.....136

19.2 Teorema Faktorisasi..... 143

19.3 Gas Ideal Klasik..... 144

19.4 Distribusi Maxwell-Boltzmann..... 148

19.5 Energy Dispersion.....313

19.6 Paramagnetisme.....314

19.7 Fungsi Partisi dan Massa Jenis.....322

20..... 327

Kordinat Kanonik Klasik..... 327

20.1 Gas Ideal Klasik.....	328
20.2 Hukum Dulong dan Petit.....	331
20.3 Rata-rata Teorema dan Equipartition.....	332
20.4 Teorema Virial.....	333
20.5 Koefisien Virial.....	336
20.6 Penggunaan Transformasi Kanonis.....	340
20.7 Rotasi Rigid Molekul Poliatomik.....	341
21.....	345
Grand Ansambel Kanonik.....	345
21.1 Turunan dari Ansambel Mikrokanonis.....	345
21.2 Sistem Ideal: Orbitals dan Factorization.....	352
21.3 Classical Ideal Gas with Internal Structure.....	362
21.5 Pressure Ensemble Ansambel.....	368
22.....	370
Entropi untuk Semua Ensemble.....	370
22.1 Ensemble Umum.....	370
22.2 Penjumlahan Tingkat Energi.....	375
23.....	376
Perawatan Terpadu Fermi Ideal, Bose, dan Gas Klasik.....	376
23.1 Rumus Integral.....	377
23.2 Fungsi $h\nu(\lambda, a)$	379
23.3 Ekspansi Virial untuk Gas Fermi dan Bose Ideal.....	381
23.4 Kapasitas Panas.....	382
24.....	383
Kondensasi Bose.....	383
24.1 Boson pada Suhu Rendah.....	383
24.2 Fungsi Termodinamika.....	385
25.....	390
Degenerasi Gas Fermi.....	390
25.1 Gas Fermi Ideal pada Suhu Rendah.....	390
25.2 Model Elektron Bebas dari Logam.....	392
25.3 Aktivasi Termal Elektron.....	393
25.3.1 Ekspansi Sommerfeld.....	394
25.3.2 Kapasitansi Panas.....	396
25.4 Paramagnetisme Pauli.....	396
25.5 Diamagnetisme Landau.....	399
25.6 Emisi Termionik.....	401
25.7 Semikonduktor.....	403
26.....	405
Statistik Kuantum.....	405
26.1 Pure States.....	405
26.2 Statistical States.....	406
26.3 Fase Acak dan Pengaruh Eksternal.....	407

26.4 Evolusi Waktu.....	408
26.5 Density Operator untuk Ensemble Tertentu.....	408
26.6 Contoh Matriks Densitas.....	410
26.7 Partikel yang Tidak Dapat Dibedakan.....	416
27.....	419
Ising Model.....	419
27.1 Ising Model, Perlakuan Medan Rata – Rata.....	419
27.2 Statistik Pasangan.....	425
27.3 Solusi Satu Dimensi untuk Medan Nol.....	427
27.4 Matriks Transfer.....	428
27.5 Metode Solusi Lain.....	431
27.6 Simulasi Monte Carlo.....	432
A.....	442
Pendekatan Stirling.....	442
A.1 Motivasi Dasar Persamaan. (A.1).....	443
A.2 Seri Asymptotic.....	444
B.....	447
Penggunaan Jacobian untuk Mengkonversi Turunan Sebagian.....	447
B.1 Properti Jacobian.....	447
B.2 Koneksi ke Termodinamika.....	448
C.....	451
Geometri Diferensial dari Permukaan.....	451
C.1 Alternative Formulae for ξ Vector.....	451
C.2 Geometri Diferensial Permukaan.....	453
C.3 ξ Vektor untuk Permukaan Umum.....	457
C.4 Rumus Herring.....	458
D.....	462
Ekuilibrium Sistem Dua-keadaan.....	462
E.....	466
Aspek Transformasi Kanonis.....	466
E.1 Kondisi yang Diperlukan dan Cukup.....	466
E.2 Transformasi Kanonis yang Dibatasi.....	469
F.....	471
Rotasi Benda Tegar.....	471
F.1 Momen Inersia.....	471
F.2 Momentum Sudut.....	473
F.3 Energi Kinetik.....	473
F.4 Turunan Waktu.....	474
F.5 Sistem Koordinat Rotasi.....	475
F.6 Formulasi Matriks.....	477
F.7 Variabel Kanonis.....	478
F.8 Tingkat Energi Kuantum untuk Molekul Diatomik.....	479
G.....	480

TEORI PERTURBASI TERMODINAMIKA.....480

G.1 Kasus Klasik.....480

G.2 Kasus Kuantum.....481

H.....483

HUBUNGAN MATEMATIKA YANG DIPILIH.....483

H.1 Bilangan Bernoulli dan Polinomial.....483

H.2 Rumus Jumlah Euler-Maclaurin.....484

I.....488

Creation and Annihilation Operators.....488

I.1 Harmonic Oscillator.....488

I.2. Boson Operators.....489

I. 3. Fermion Operators.....489

I. 4. Boson and Fermion Number Operators.....490

Referensi.....492

Index.....496

Values of Selected Physical Constants.....497

Termodinamika

Pengantar

Fisika termal berhubungan dengan analisis fisik kuantitatif dari sistem makroskopik. Sistem seperti itu terdiri dari sejumlah besar, \mathcal{N} , atom, biasanya $\mathcal{N} \sim 10^{23}$. Menurut mekanika klasik, pengetahuan rinci tentang keadaan gerak mikroskopis (katakanlah, posisi \mathbf{r}_i dan kecepatan \mathbf{v}_i) dari setiap atom, $i = 1, 2, \dots, \mathcal{N}$, pada suatu waktu t , bahkan jika dapat dicapai, akan merupakan database yang sangat besar yang secara praktis tidak berguna. Besaran yang lebih berguna adalah rata-rata, seperti energi kinetik rata-rata atom dalam sistem, yang tidak bergantung waktu jika sistem berada dalam kesetimbangan. Kita mungkin juga tertarik untuk mengetahui hal-hal seperti volume V sistem atau tekanan p yang diberikannya pada dinding bejana penampung. Dengan kata lain, deskripsi yang berguna dari sistem makroskopik harus bersifat statistik dan terdiri dari pengetahuan tentang beberapa variabel makroskopik yang mendeskripsikan sistem untuk kepuasan kami.

Kami akan memperhatikan terutama dengan sistem makroskopik dalam keadaan ekuilibrium. Keadaan ekuilibrium adalah keadaan di mana parameter makroskopis, yang akan kita sebut variabel keadaan, tidak berubah seiring waktu. Kami menerima proposisi, sesuai dengan pengalaman kami, bahwa setiap sistem makroskopik tunduk pada batasan yang sesuai, seperti pengurungan pada volume dan isolasi dari eksternal. kekuatan atau sumber materi dan energi, pada akhirnya akan mencapai keadaan setimbang. Konsep, atau model, sistem kita akan menentukan jumlah variabel status yang membentuk deskripsi lengkap – satu set lengkap variabel status – dari sistem itu. Misalnya, gas yang terdiri dari satu spesies atom dapat dijelaskan oleh tiga variabel keadaan, energinya U , volumenya V , dan jumlah atom \mathcal{N} . Alih-alih jumlah atomnya, kita biasanya menghindari bilangan besar dan menentukan jumlah molnya, $N = \mathcal{N} / \mathcal{N}_A$ di mana $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23}$ molekul/mol adalah bilangan Avogadro.¹ Keadaan gas yang terdiri dari dua spesies atom, dilambangkan dengan subskrip 1 dan 2, akan membutuhkan empat variabel, $U, V, N_1, \text{ dan } N_2$. Model sederhana dari padatan kristal yang terdiri dari satu spesies atom akan membutuhkan delapan variabel; ini bisa dianggap U, V, N , dan lima variabel lainnya yang diperlukan untuk menggambarkan keadaan regangan gesernya.²

1.1 Suhu

Harga yang kami bayarkan untuk mendeskripsikan sistem makroskopik adalah pengenalan variabel keadaan, yang dikenal sebagai suhu, yang terkait dengan konsep statistik dan tidak memiliki pasangan dalam sistem mekanis sederhana. Untuk saat ini, kita akan menganggap suhu sebagai besaran empiris, diukur dengan termometer, sehingga suhu sebanding dengan pemuaian yang terjadi setiap kali energi ditambahkan ke materi melalui transfer panas. Contoh termometer termasuk pemuaian termal merkuri dalam tabung kaca panjang, pembengkokan pita bimetalik, atau pemuaian gas di bawah batasan tekanan konstan. Berbagai termometer dapat menghasilkan skala suhu yang berbeda sesuai dengan keadaan fisik yang sama, tetapi dapat dikalibrasi untuk menghasilkan korespondensi. Jika dua sistem dapat dengan

bebas bertukar energi satu sama lain sehingga suhunya sama dan variabel keadaan makroskopik lainnya tidak berubah seiring waktu, keduanya dikatakan berada dalam kesetimbangan.

Dari sudut pandang teoritis, yang paling penting dari suhu empiris ini adalah suhu θ yang diukur dengan termometer gas yang terdiri dari sejumlah mol N gas encer pada volume V dan p bertekanan rendah. Suhu θ ini didefinisikan sebanding dengan volume pada p dan N tetap dengan persamaan

$$\theta : = \frac{p}{RN} V, (1.1)$$

dimana R adalah konstanta. Untuk variabel p , Persamaan (1.1) juga mewujudkan hukum Boyle, Charles, dan Gay-Lussac. Asalkan gas cukup encer (N / V cukup kecil), percobaan menunjukkan bahwa θ tidak bergantung pada gas tertentu yang digunakan. Gas dalam kondisi seperti itu dikenal sebagai gas ideal. Suhu θ disebut suhu absolut karena sebanding dengan V , tidak hanya linier dalam V . Jika konstanta $R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$, maka θ diukur dalam derajat Kelvin, yang digunakan simbol K . Pada skala ini, titik beku air pada satu tekanan atmosfer standar adalah $273,15 \text{ K}$. Kemudian, sehubungan dengan hukum kedua termodinamika, kami akan memperkenalkan definisi termodinamika yang unik dari suatu suhu, T , yang tidak bergantung pada termometer tertentu. Fermi [1, hal. 42] menggunakan siklus Carnot yang didasarkan pada gas ideal sebagai zat kerja untuk menunjukkan bahwa $T = \theta$, maka selanjutnya kita akan menggunakan simbol T untuk temperatur absolut.³

Contoh Soal 1.1. Skala Fahrenheit $^{\circ}\text{F}$, yang umum digunakan di Amerika Serikat, Inggris Raya, dan beberapa negara terkait lainnya, didasarkan pada interval suhu yang lebih kecil. Pada satu tekanan atmosfer standar, titik beku air adalah 32°F dan titik didih air adalah 212°F . Berapa derajat Fahrenheit dibandingkan dengan derajat Celcius?

Skala Rankine R adalah skala suhu absolut tetapi berdasarkan derajat Fahrenheit. Pada satu atmosfer tekanan standar, berapakah titik beku dan titik didih air pada skala Rankine? Berapa nilai titik tripel air pada skala Rankine, skala Fahrenheit dan skala Celsius? Berapakah nilai nol mutlak di $^{\circ}\text{F}$?

³ Skala Kelvin didefinisikan sedemikian rupa sehingga titik tripel air (kesetimbangan uap cair-padat) adalah tepat $273,16 \text{ K}$. Skala Celsius, yang satuannya dilambangkan $^{\circ}\text{C}$, ditentukan oleh $T(^{\circ}\text{C}) = T(K) - 273,15$.

Solusi 1.1. Interval suhu antara titik didih dan titik beku air pada satu atmosfer standar adalah 100°C atau $212 - 32 = 180^{\circ}\text{F}$. Oleh karena itu, $1^{\circ}\text{F} = 100/180 = 5/9^{\circ}\text{C} = (5/9) \text{ K}$. Titik beku dan titik didih air adalah $273,15 \times (9/5) = 491,67\text{R}$ dan $373,15 \times (9/5) = 671,67\text{R}$. Titik tripel air adalah $273,16 \times (9/5) = 491,688\text{R} = 32,018^{\circ}\text{F} = 0,01^{\circ}\text{C}$. Nilai nol mutlak di $^{\circ}\text{F}$ adalah $-(491.67 - 32) = -459.67^{\circ}\text{F}$.

Dalam proses memasukkan suhu, kami menyinggung konsep perpindahan panas yang intuitif. Pada tahap ini, cukup dikatakan bahwa jika dua benda pada suhu yang berbeda dibawa ke dalam "kontak termal", proses yang dikenal sebagai konduksi panas dapat terjadi yang memungkinkan energi untuk ditransfer antar benda meskipun benda bertukar tidak peduli dan tidak melakukan apapun. pekerjaan mekanis satu sama lain. Proses ini menghasilkan keadaan ekuilibrium baru dan suhu umum baru untuk benda gabungan. Biasanya dikatakan bahwa proses ini melibatkan "perpindahan panas" dari benda yang lebih panas (suhu awal yang lebih tinggi) ke benda yang lebih dingin (suhu awal yang lebih rendah). Terminologi ini, bagaimanapun, dapat menyesatkan karena kuantitas kekekalan yang dikenal sebagai "panas" tidak ada.⁴ Kita harus benar-benar mengganti istilah "transfer panas" dengan frase yang lebih panjang "transfer energi melalui proses yang dikenal sebagai perpindahan panas yang tidak melibatkan kerja mekanis" tetapi kita menggunakan frasa yang lebih pendek untuk kesederhanaan,

sesuai dengan penggunaan umum. Hukum pertama termodinamika akan digunakan untuk menghitung jumlah energi yang dapat ditransfer antar benda tanpa melakukan pekerjaan mekanis. Hukum kedua termodinamika kemudian akan diperkenalkan untuk menghitung jumlah energi maksimum akibat perpindahan panas (secara longgar, "panas") yang dapat diubah menjadi kerja mekanis melalui beberapa proses. Hukum kedua ini akan melibatkan variabel keadaan baru, entropi S , yang seperti suhu sepenuhnya bersifat statistik dan tidak memiliki pasangan mekanis.

1.2 Termodinamika versus Mekanika Statistik

Termodinamika adalah cabang fisika termal yang berhubungan dengan keterkaitan variabel keadaan makroskopik. Ini secara tradisional didasarkan pada tiga yang disebut hukum (atau sejumlah postulat yang mengarah pada hasil yang sama, lihat Callen [2, bab 1]). Berdasarkan hukum ini, termodinamika tidak bergantung pada model rinci yang melibatkan atom dan molekul. Ini menghasilkan kriteria yang melibatkan variabel keadaan yang harus benar dari sistem yang berada dalam ekuilibrium satu sama lain. Ini memungkinkan kita untuk mengembangkan hubungan antara kuantitas yang dapat diukur (misalnya, ekspansi termal, kapasitas panas, kompresibilitas) yang dapat diwakili oleh variabel status dan turunannya. Hal tersebut juga mengakibatkan ketidaksetaraan yang harus dipatuhi oleh proses yang terjadi secara alamiah. Namun, ia tidak memberikan nilai kuantitas yang berhubungan dengannya, hanya keterkaitannya. Nilai harus disediakan oleh eksperimen atau model yang didasarkan pada mekanika statistik. Untuk pengenalan sejarah termodinamika, lihat Cropper [11, hal. 41].

Mekanika statistika didasarkan pada penerapan statistik pada sejumlah besar atom (atau partikel) yang mematuhi hukum mekanika, tepatnya mekanika kuantum, tetapi dalam kasus yang terbatas, mekanika klasik. Ini didasarkan pada dalil-dalil yang menghubungkan tipe-tipe tertentu rata-rata, yang dikenal sebagai rata-rata ensemble, untuk besaran terukur dan variabel keadaan termodinamika, seperti entropi yang disebutkan di atas. Mekanika statistik dapat digunakan untuk merasionalisasi hukum termodinamika, meskipun ia didasarkan pada dalilnya sendiri yang dimotivasi oleh termodinamika. Dengan menggunakan mekanika statistik, model tertentu dapat dianalisis untuk memberikan nilai besaran yang digunakan oleh termodinamika dan diukur dengan eksperimen. Dalam pengertian ini, mekanika statistik tampaknya lebih lengkap; Namun, harus diingat bahwa validitas hasil bergantung pada validitas model. Mekanika statistik, bagaimanapun, dapat digunakan untuk menjelaskan sistem yang terlalu kecil untuk termodinamika untuk dapat diterapkan. Untuk pengenalan sejarah yang sangat baik untuk mekanika statistik, lihat Pathria dan Beale [9, hal. Xxi-xxvi].

Sebuah analogi kasar dengan aspek matematika mungkin dapat membantu di sini: termodinamika adalah mekanika statistik seperti geometri Euclidean untuk geometri analitik dan trigonometri. Mengingat beberapa dalil geometri Euclidean, yang memungkinkan hal-hal seperti panjang dan sudut untuk dibandingkan tetapi tidak pernah diukur, dapat dibuktikan teorema yang sangat berguna dan umum yang melibatkan keterkaitan bentuk-bentuk geometri, misalnya, kongruensi, kesamaan, pembagian, kondisi garis menjadi paralel atau tegak lurus, dan kondisi untuk garis singgung bersama. Tetapi seseorang tidak dapat memberikan angka pada besaran geometris ini. Geometri analitik dan trigonometri memberikan ukuran kuantitatif dari bahan-bahan geometri Euclidean. Ukuran ini harus kompatibel dengan geometri Euclidean tetapi juga memberikan informasi yang tepat tentang hal-hal seperti panjang garis atau ukuran sudut. Selain itu, identitas trigonometri bisa sangat rumit dan melampaui konstruksi geometris sederhana.

1.3 Klasifikasi Variabel Status

Sebagian besar perawatan kami akan berkaitan dengan sistem massal homogen dalam keadaan ekuilibrium. Dengan sistem massal, kami mengacu pada sistem besar yang permukaannya, baik eksternal maupun internal, memberikan kontribusi yang dapat diabaikan. Sebagai contoh sederhana, pertimbangkan sampel berbentuk bola dengan jari-jari R dan memiliki volume $V = (4/3) \pi R^3$ dan luas permukaan $A = 4\pi R^2$. Jika setiap atom dalam sampel menempati volume a^3 , maka untuk $a \ll R$, rasio jumlah atom permukaan dengan jumlah atom curah kira-kira

$$r = \frac{4\pi(R/a)^2}{(4/3)\pi(R/a)^3 - 4\pi(R/a)^2} \sim 3(a/R) \ll 1 \quad (1.2)$$

Untuk bola yang cukup besar, jumlah atom permukaan dapat diabaikan sama sekali dibandingkan dengan jumlah atom curah, dan mungkin juga energi dan sifat lainnya. Secara lebih umum, untuk sampel ruang yang memiliki atom \mathcal{N} , kira-kira $\mathcal{N}^{2/3}$ berada di dekat permukaan, sehingga rasio atom permukaan ke atom ruang kira-kira adalah $r \sim \mathcal{N}^{-1/3}$. Untuk satu mol atom, kita memiliki $\mathcal{N} \sim 6 \times 10^{23}$ dan $r \sim 10^{-8}$. Dalam menentukan sampel massal, kita harus berhati-hati untuk mengeluarkan sampel seperti film tipis atau batang tipis yang satu atau lebih dimensinya lebih kecil dibandingkan dengan yang lain. Jadi, film tipis dengan luas L^2 dan ketebalan $H \ll L$ mengandung kira-kira atom $\mathcal{N} \sim L^2 H / a^3$, tetapi sekitar $2L^2 / a^2$ berada di permukaannya. Jadi, rasio atom permukaan dan curah adalah $r \sim a/H$ yang tidak dapat diabaikan untuk film yang cukup tipis. Kita juga harus mengecualikan sampel yang terbagi halus, seperti sampel yang mengandung banyak internal gigi berlubang.

Dari pertimbangan paragraf sebelumnya, atom sampel massal dapat dianggap setara satu sama lain, terlepas dari lokasinya. Oleh karena itu, variabel status tertentu yang diperlukan untuk mendeskripsikan sistem tersebut sebanding dengan jumlah tersebut dari atom. Sebagai contoh, untuk sampel homogen, energi total $U \propto N$ dan total volume $V \propto N$, asalkan kami setuju untuk mengecualikan dari pertimbangan nilai kecil \mathcal{N} yang akan melanggar idealisasi sampel massal.⁵ Status variabel dari sistem termodinamika massal homogen yang sebanding dengan jumlah atomnya disebut variabel **ekstensif**. Mereka proporsional dengan "luas" atau "ukuran" sampel. Untuk gas homogen yang terdiri dari tiga spesies atom, satu set lengkap variabel status yang luas bisa dianggap U, V, N_1, N_2 , dan N_3 , di mana N_i adalah jumlah mol spesies atom i .

Ada jenis variabel kedua yang tidak bergantung pada "tingkat" sampel. Variabel seperti itu dikenal sebagai variabel intensif. Contoh dari variabel tersebut adalah rasio variabel ekstensif, katakanlah U / V , karena pembilang dan penyebut sebanding dengan \mathcal{N} . Contoh lain dari variabel intensif akan menjadi turunan dari beberapa variabel ekstensif sehubungan dengan beberapa variabel ekstensif lainnya. Ini mengikuti karena turunan didefinisikan sebagai batas rasio, misalnya,

$$\frac{dU}{dV} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{U(V + \Delta V) - U(V)}{\Delta V}. \quad (1.3)$$

Jika besaran lain dipertahankan konstan selama diferensiasi ini, hasilnya adalah turunan parsial $\partial U / \partial V$, yang juga merupakan variabel intensif, tetapi nilainya akan bergantung pada variabel lain mana yang dianggap konstan. Ternyata tekanan p , yang merupakan variabel keadaan intensif, dapat dinyatakan sebagai

$$p = \frac{\partial U}{\partial V} \quad (1.1)$$

asalkan variabel tertentu lainnya tetap konstan; variabel-variabel ini adalah entropi S , variabel ekstensif yang disinggung sebelumnya, serta semua variabel ekstensif lainnya dari himpunan lengkap yang tersisa.

Variabel intensif penting lainnya adalah suhu absolut T , yang akan kita lihat juga dapat diekspresikan sebagai turunan parsial U sehubungan dengan entropi S sambil mempertahankan konstanta semua variabel ekstensif lainnya dari himpunan lengkap yang tersisa.

Karena variabel intensif adalah rasio atau turunan yang melibatkan variabel ekstensif, kita tidak akan terkejut mengetahui bahwa jumlah total variabel *intensif independen* satu kurang dari jumlah total variabel *ekstensif independen*. Jumlah total variabel intensif independen dari sistem termodinamika dikenal sebagai jumlah **derajat kebebasannya**, biasanya angka kecil yang tidak boleh disamakan dengan jumlah besar derajat kebebasan mikroskopis $6N$ untuk partikel N yang akan diperlakukan oleh statistik klasik mekanika.

Dalam Bab 5, kita akan kembali ke perlakuan sistematis variabel ekstensif dan intensif dan perlakuannya melalui teorema Euler pada fungsi homogen.

1.4 Energi dalam Mekanika

Konsep energi biasanya diperkenalkan dalam konteks mekanika klasik. Kita ulas pertimbangan tersebut secara singkat untuk menjelaskan beberapa aspek energi itu akan menjadi penting dalam termodinamika.

1.4.1 Partikel Tunggal dalam Satu Dimensi

Sebuah partikel bermassa yang bergerak dalam satu dimensi, x , mematuhi hukum Newton

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F \quad (1.5)$$

dimana t adalah waktu dan $F(x)$ adalah gaya yang bekerja pada partikel ketika berada pada posisi x . Kita perkenalkan fungsi energi potensial

$$v(x) = - \int_{x_0}^x F du \quad (1.6)$$

yang merupakan negatif dari usaha yang dilakukan oleh gaya pada partikel saat partikel tersebut bergerak dari beberapa posisi x_0 ke posisi x . Kemudian gaya $F = -dV/dx$ bisa ditulis dalam hal turunan dari fungsi potensial ini. Kami mengalikan Persamaan. (1.5) oleh dx/dt untuk memperoleh

$$m \frac{dx}{dt} \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{dV}{dx} \frac{dx}{dt} = 0. \quad (1.7)$$

yang dapat ditulis ulang sebagai

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} m v^2 + V \right] = 0, \quad (1.8)$$

dimana kecepatannya $v := dx/dt$. Persamaan (1.8) kemudian dapat diintegrasikan untuk diperoleh

$$\frac{1}{2} m v^2 + V = E, \quad (1.9)$$

dimana E tidak bergantung pada waktu dan dikenal sebagai energi total. Istilah pertama dalam Persamaan. (1.9) dikenal sebagai energi kinetik dan persamaan menyatakan bahwa jumlah dari kinetik dan energi potensial adalah beberapa konstan, tidak tergantung pada waktu. Namun, penting untuk diperhatikan, bahwa nilai E tidak ditentukan hingga konstanta aditif. Ini muncul sebagai berikut: Jika beberapa V_0 konstan ditambahkan ke energi potensial $V(x)$ untuk membentuk potensi baru $V := V + V_0$ hasil gaya yang sama karena

$$- \frac{d\tilde{V}}{dx} = - \frac{d}{dx} (V + V_0) = - \frac{dV}{dx} = F. \quad (1.10)$$

Jadi, Persamaan. (1.9) bisa juga ditulis dengan baik

$$\frac{1}{2} m v^2 + \tilde{V} = \tilde{E}, \quad (1.11)$$

Dimana E adalah konstanta baru. Perbandingan Persamaan. (1.11) dengan Persamaan. (1.9) menunjukkan itu $\tilde{E} = E + V_0$, jadi total energi bergeser dengan jumlah yang konstan V_0 . Sebab, hanya perbedaan energi memiliki arti fisik; untuk mendapatkan nilai numerik energi, seseorang harus selalu melakukannya mengukur energi relatif terhadap beberapa keadaan partikel yang terdefinisi dengan baik atau, berapa jumlahnya hal yang sama, adopsi konvensi bahwa energi dalam keadaan tertentu adalah sama ke nol. Mengingat Persamaan. (1.6), energi potensial $V(x)$ akan menjadi nol saat $x = x_0$, tetapi pilihan dari x_0 sewenang-wenang.

Dalam mekanika klasik, dimungkinkan untuk mempertimbangkan hukum gaya yang lebih umum seperti $F(x,t)$ dalam hal ini gaya pada titik x bergantung secara eksplisit pada waktu partikel berada di titik x . Dalam hal ini, kami dapat memperolehnya $(d/dt)(1/2)mv^2 = Fv$. Dimana Fv adalah daya yang disuplai dengan kekuatan. Pertimbangan serupa berlaku untuk gaya bentuk $F(x,v,t)$ itu bisa bergantung secara eksplisit tentang kecepatan serta waktu. Dalam kasus seperti itu, seseorang harus menyelesaikan masalah secara eksplisit untuk fungsinya $x(t)$ dan $v(t)$ sebelum daya dapat dievaluasi. Dalam kasus ini, totalnya energi sistem berubah seiring waktu dan tidak mungkin untuk mendapatkan energi integral seperti yang diberikan oleh Persamaan. (1.9).

1.4.2 Partikel Tunggal dalam Tiga Dimensi

Perlakuan satu dimensi sebelumnya dapat digeneralisasikan menjadi tiga dimensi dengan a sedikit modifikasi. Dalam tiga dimensi, di mana kami merepresentasikan posisi partikel sebesar vektor \mathbf{r} dengan koordinat Kartesius x , y , dan z , Persamaan. (1.5) mengambil formulir

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F} \quad (1.12)$$

Dimana $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ sekarang menjadi gaya vektor pada titik \mathbf{r} . Pekerjaan mekanis dilakukan dengan gaya hidup partikel di sepanjang jalur tertentu yang mengarah dari \mathbf{r}_A dan \mathbf{r}_B sekarang diberikan oleh

$$W_{\mathbf{r}_A \text{ to } \mathbf{r}_B} = \int_{\text{path}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}. \quad (1.13)$$

Menurut teorema Stokes, seseorang memiliki

$$\oint (\nabla \times \mathbf{F}) \cdot d\mathbf{A} = \oint \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}, \text{ loop tertutup}, \quad (1.14)$$

dimana integral di sebelah kanan adalah integral garis di sekitar loop tertutup dan integral di kiri berada di atas area yang mengubah lingkaran itu. Untuk kekuatan seperti itu $\nabla \times \mathbf{F} = 0$, kami melihat bahwa integral garis di sekitar loop tertutup sama dengan nol. Jadi, jika kita mengintegrasikan dari A ke B di sepanjang jalur 1 dan dari B kembali ke A di sepanjang jalur 2 lainnya kita mendapatkan nol. Tapi yang terakhir integral hanya negatif dari integral dari A ke B sepanjang jalur 2, jadi integral dari A ke B adalah sama di sepanjang jalur 1 seperti sepanjang jalur 2. Untuk gaya seperti itu, maka pekerjaan itu akan terjadi

$$W_{AB} = \int_{r_A}^{r_B} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}, \text{ jalan manapun}, \quad (1.15)$$

tidak bergantung pada jalur dan hanya bergantung pada titik akhir. Gaya seperti itu disebut a gaya konservatif dan dapat direpresentasikan sebagai gradien potensial

$$V(r) = - \int_{r_0}^r F(r') \cdot dr' \quad (1.16)$$

seperti yang $\mathbf{F} = -\nabla V$. Dalam hal ini, berikut pekerjaannya

$$W_{AB} = - \int_{r_A}^{r_B} \nabla V \cdot d\mathbf{r} = - \int_{r_A}^{r_B} dV = V(r_A) - V(r_B) \quad (1.17)$$

Untuk gaya konservatif seperti itu, kita dapat menandai vektor $\mathbf{v} := d\mathbf{r}/dt$ menjadi Persamaan. (1.12) untuk mendapatkan

$$m \frac{dr}{dt} \cdot \frac{d^2r}{dt^2} + \frac{dr}{dt} \cdot \nabla V = 0. \quad (1.18)$$

Kemudian dengan mencatat itu

$$\frac{d}{dt} (1/2) m v \cdot v = m \frac{dr}{dt} \cdot \frac{d^2r}{dt^2} \text{ dan } \frac{dV}{dt} \cdot \nabla V, \quad (1.19)$$

kita akan segera dibawa ke Persamaan. (1.8) dan Persamaan integral energinya. (1.9) seperti dalam satu dimensi, kecuali sekarang $v^2 = V \cdot V$ dalam energi kinetik.

1.4.3 Sistem Partikel

Kami selanjutnya mempertimbangkan sistem partikel, $k = 1, 2, \dots, N$ memiliki massa m_k , posisi r_k , dan kecepatan $v_k = dr_k/dt$. Setiap partikel diasumsikan mengalami gaya konservatif

$$\mathbf{F}_k = -\nabla_k V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (1.20)$$

Dimana ∇_k adalah operator gradien yang hanya berfungsi \mathbf{r}_k . Kemudian dengan menuliskan persamaan Newton dalam bentuk Persamaan. (1.12) untuk setiap nilai k, menjumlahkan k dan melanjutkan seperti di atas, kita dapatkan

$$\frac{d}{dt} [T + V] = 0, \quad (1.21)$$

dimana energi kinetik total

$$T := \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} m_k \cdot v_k, \quad (1.22)$$

Dan

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{k=1}^N \frac{dr_k}{dt} \cdot \nabla_k V \quad (1.23)$$

Lebih lanjut, kita dapat mengandaikan bahwa gaya pada setiap partikel dapat diuraikan menjadi gaya internal \mathbf{F}^i karena partikel lain dalam sistem dan gaya eksternal, \mathbf{F}^e , itu adalah $\mathbf{F} = \mathbf{F}^i + \mathbf{F}^e$. Karena Gaya Ini Aditif, kita jadi memiliki potensi dekomposisi $V = V^i + V^e$, menjadi bagian internal dan eksternal. Integral dari Persamaan. (1.21) karena itu dapat menjadi bentuk tertulis

$$T + V^i + V^e = E, \quad (1.24)$$

dengan E adalah konstanta energi total. Ini Menunjukkan dekomposisi akhir T yang akan kita lanjutkan untuk dieksplorasi.

Kami memperkenalkan vektor posisi dari pusat massa sistem partikel, didefinisikan oleh

$$\mathbf{R} := \frac{1}{M} \sum_{k=1}^N m_k \mathbf{r}_k, \quad (1.25)$$

Dimana $M := \sum_{k=1}^N m_k$ adalah massa total sistem. Kecepatan pusat massa adalah

$$\mathbf{V} := \frac{d\mathbf{R}}{dt} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^N m_k \mathbf{v}_k. \quad (1.26)$$

Energi kinetik relatif terhadap pusat massa, yaitu T^i bisa ditulis

$$T^i := \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k (v_k - V) \cdot (v_k - V) = T - \frac{1}{2} M V^2 \quad (1.27)$$

Persamaan. (1.27) dapat diverifikasi dengan mudah dengan memperluas sisi kiri untuk mendapatkan empat suku dan kemudian menggunakan Persamaan. (1.26). Syarat $(1/2) M V^2$ dikenali sebagai energi kinetik yang diasosiasikan dengan gerakan pusat massa sistem. Persamaan (1.24) karenanya dapat ditulis

$$T^i + V^i + \frac{1}{2}MV^2 + V^e = E, \quad (1.28)$$

Porsi energi ini tidak termasuk energi kinetik dari pusat massa dan gaya eksternal, yaitu $U = T^i + V^i$, adalah energi internal dari sistem partikel dan merupakan energi yang biasanya digunakan dalam termodinamika. Jadi, ketika energi dari sistem termodinamika dibandingkan, mereka dibandingkan dengan asumsi keadaan gerakan keseluruhan sistem, dan karenanya energi kinetik gerakan keseluruhannya, $(1/2)MV^2$, tidak berubah. Ini setara dengan anggapan bahwa sistem awalnya diam dan tetap diam. Selain itu, biasanya diasumsikan bahwa tidak ada gaya eksternal jadi energi interaksi V^e hanyalah sebuah konstanta. Jadi, integral energi biasanya dilihat dalam bentuk

$$U := T^i + V^i = E - \frac{1}{2}MV^2 - V^e := U_0, \quad (1.29)$$

Dimana U_0 adalah konstanta baru. Jika sistem seperti itu berinteraksi dengan lingkungannya, U bukan lagi konstanta. Memang, jika sistem bekerja atau jika ada perpindahan panas dari lingkungannya, U akan berubah sesuai dengan hukum pertama termodinamika, yang dibahas di Bab2.

Terkadang seseorang memilih untuk memasukkan gaya eksternal konservatif dalam energi yang digunakan dalam termodinamika. Perlakuan semacam itu memerlukan penggunaan energi umum yang mencakup energi potensial akibat gaya eksternal konservatif, seperti yang terkait dengan gravitasi atau medan listrik eksternal. Dalam hal ini, satu kesepakatan dengan kuantitas

$$\tilde{U} = :T^i + V^i + V^e = E - \frac{1}{2}MV^2 \quad (1.30)$$

Dalam kaitannya dengan potensial kimia, yang akan kita bahas pada Bab 12, gaya eksternal tersebut menimbulkan potensial kimia gravitasi dan potensial elektrokimia yang berperan [6, hal. 122] dari potensi kimiawi intrinsik ketika ada bidang eksternal. Hal ini juga memungkinkan untuk memperlakukan sistem koordinat berputar seragam dengan memasukkan dalam energi termodinamika potensi efektif yang terkait dengan gaya sentrifugal yang sah [7, p.72].

1.5 Teori Kinetik Dasar

Lebih banyak wawasan tentang variabel keadaan suhu T dan tekanan p dapat diperoleh dengan mempertimbangkan teori kinetik dasar gas. Kami menganggap gas ideal monatomik yang memiliki partikel bermassa m yang tidak berinteraksi dan yang pusat massanya tetap diam. Energi kinetiknya adalah

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m \frac{dr_k}{dt} \cdot \frac{dr_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N mv_k^2 \quad (1.31)$$

Jika gas dalam kesetimbangan, waktu rata-rata \bar{T} energi kinetik ini adalah konstanta. Energi kinetik ini merepresentasikan kekuatan gerak atom, jadi wajar untuk menganggap bahwa itu meningkat dengan suhu karena suhu dapat ditingkatkan dengan menambahkan energi karena perpindahan panas \bar{T} sebanding dengan suhu. Secara khusus, kami mendalilkan bahwa waktu energi kinetik rata-rata per atom terkait dengan suhu sebesar

$$\frac{1}{N} \bar{T} = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^N mv_k^2 = \frac{3}{2} k_B T, \quad (1.32)$$

di mana k_B adalah konstanta yang dikenal sebagai konstanta Boltzmann. Faktanya, $k_B = R/N_A$ dimana R adalah konstanta gas yang dimasukkan dalam Persamaan. (1.1) dan N_A adalah bilangan Avogadro. Kita akan melihat Persamaan itu. (1.32) dibuat dengan mempertimbangkan tekanan gas alam.

Tekanan p gas ideal adalah gaya per satuan luas yang diberikan pada dinding kotak penampung. Untuk sederhananya, kita memperlakukan gas monatomik dan mengasumsikan untuk saat ini bahwa

setiap atom gas memiliki kecepatan yang sama v , meskipun kita tahu bahwa sebenarnya ada distribusi kecepatan yang diberikan oleh distribusi Maxwell, yang akan dibahas di Bab 19. Kita pertimbangkan.

Jika pusat massa gas tidak diam, Persamaan. (1.27) akan berlaku dan T harus diganti dengan T^i . Dengan kata lain, energi kinetik $(1/2) MV^2$ dari pusat massa tidak memberikan kontribusi terhadap suhu

luas sangat kecil dA dari dinding tegak lurus dengan arah x dan atom gas dengan kecepatan yang membentuk sudut θ sehubungan dengan arah x positif. Dalam waktu dt , semua atom dalam satu volume $v dt dA \cos \theta$ sehubungan dengan arah x positif. Dalam waktu dt , semua atom dalam satu volume $0 < \theta < \pi/2$. Setiap atom akan bertabrakan dengan dinding dengan momentum $mv \cos \theta$ dan dipantulkan dengan momentum yang sama, sehingga setiap tumbukan akan memberikan gaya $(1/dt)2mv \cos \theta$, yang merupakan laju perubahan momentum. Oleh karena itu, Tekanan Total (gaya per satuan luas) adalah

$$p = \frac{1}{2} \left\langle \frac{n(v dt dA \cos \theta)(2m v \cos \theta)}{dA dt} \right\rangle = nm \langle v^2 \cos^2 \theta \rangle = nm \langle v_x^2 \rangle \quad (1.33)$$

di mana n adalah jumlah atom per satuan volume dan tanda kurung siku menunjukkan rata-rata lembur dan semuanya θ . Faktor $1/2$ muncul karena pembatasan $0 < \theta < \pi/2$ Karena Gas Isotropik, $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = (1/3) \langle v^2 \rangle$ Karena itu

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} n \frac{T}{N} = nk_B T = \frac{NR}{V} T, \quad (1.34)$$

dimana Persamaan. (1.32) telah digunakan. Persamaan (1.34) adalah hukum gas ideal yang terkenal, sesuai dengan Pers. (1.1) jika suhu absolut ditentukan oleh T . Dalam kasus gas ideal, semua energi internal adalah kinetik, sehingga total energi internal adalah $U = \bar{T}$. Persamaan. (1.34) karena itu mengarah ke $p = (2/3)(U/V)$, yang juga berlaku untuk gas monatomik ideal.

Hubungan sederhana dari teori kinetik dasar ini sering digunakan dalam contoh termodinamika dan ditanggung oleh mekanika statistik.

Refleksi dengan momentum yang sama akan membutuhkan refleksi spekuler dari dinding yang memantulkan sempurna, tetapi terlepas dari sifat dinding sebenarnya, seseorang harus memiliki refleksi dengan momentum yang sama secara rata-rata untuk menghindari pertukaran energi bersih.

Jika kami memperhitungkan distribusi kecepatan Maxwell, hasil ini akan tetap berlaku asalkan kami menafsirkannya $\langle v^2 \rangle$ menjadi rata-rata kuadrat kecepatan sehubungan dengan distribusi tersebut. Lihat Persamaan (20.28-20.30) untuk detailnya.

Hukum Pertama Termodinamika

Hukum pertama termodinamika memperluas konsep energi dari sistem mekanis ke sistem termodinamika, secara khusus mengakui bahwa proses yang dikenal sebagai perpindahan panas dapat mengakibatkan transfer energi ke sistem selain energi yang ditransfer oleh pekerjaan mekanis. Kami pertama kali menyatakan hukum dan kemudian membahas terminologi yang digunakan untuk mengungkapkannya. Sebagaimana dinyatakan di bawah, hukum berlaku untuk sistem kimiawi tertutup, yang kami maksudkan bahwa sistem dapat bertukar energi dengan lingkungannya melalui transfer panas dan kerja tetapi tidak dapat menukar massa jenis kimia dengan lingkungannya. Definisi ini digunakan oleh sebagian besar orang. Ahli kimia; banyak fisikawan dan insinyur menggunakannya juga tetapi tidak universal. Beberapa penulis, seperti Callen [2] dan Chandler [12], menganggap sistem tertutup sebagai sistem yang tidak dapat menukar apa pun dengan lingkungannya. Dalam buku ini, kami mengacu pada sistem yang tidak dapat menukar apa pun dengan lingkungannya sebagai sistem yang terisolasi.

2.1 Pernyataan Hukum Pertama

Untuk sistem termodinamika, terdapat fungsi yang luas dari keadaan, U , yang disebut energi internal. Setiap keadaan ekuilibrium suatu sistem dapat dijelaskan oleh satu set lengkap variabel keadaan (makroskopis). Jumlah variabel status tersebut bergantung pada kompleksitas sistem dan biasanya kecil. Untuk saat ini kita dapat menganggap bahwa U bergantung pada suhu T dan variabel status ekstensif tambahan yang diperlukan untuk membentuk himpunan lengkap.¹ Alternatifnya, setiap keadaan kesetimbangan dapat dijelaskan dengan himpunan lengkap variabel status ekstensif yang mencakup U . Untuk sistem kimiawi tertutup, perubahan ΔU dari keadaan awal sampai akhir sama dengan kalor, Q , ditambahkan ke sistem dikurangi pekerjaan, W , yang dilakukan oleh sistem, menghasilkan

$$\Delta U = Q - W \quad (2.1)$$

Q dan W bukanlah fungsi dari keadaan karena mereka bergantung pada jalur yang diambil selama proses yang membawa perubahan, bukan hanya pada keadaan awal dan akhir. Persamaan. (2.1)

Ada kemungkinan pilihan lain dari himpunan lengkap variabel keadaan. Sebagai contoh, fluida isotropik homogen yang terdiri dari komponen kimia tunggal dapat dijelaskan oleh tiga variabel ekstensif, energi dalam U , volume V , dan jumlah mol N . Juga memilih variabel keadaan T , V , dan N dan menyatakan U sebagai fungsi dari mereka, dan karenanya merupakan fungsi dari keadaan. Alternatifnya, U dapat diekspresikan sebagai fungsi dari T , tekanan p , dan N . Dalam Bab 3, kami memperkenalkan variabel status ekstensif S , entropi, di mana U dapat diekspresikan sebagai fungsi dari kumpulan variabel lengkap yang lengkap. Termasuk S , yang dikenal sebagai persamaan fundamental.

Sesuai dengan penggunaan umum, kami menggunakan terminologi „panas yang ditransfer ke sistem“ atau „panas yang ditambahkan ke sistem“ sebagai pengganti frasa yang lebih panjang „energi yang ditransfer ke sistem melalui proses yang dikenal sebagai perpindahan panas yang tidak melibatkan mekanisme mekanis. Kerja.“

Sebenarnya mendefinisikan Q , karena ΔU dan W dapat diukur secara independen, seperti yang akan dibahas secara rinci di Bagian 2.1.1.

Jika ada jumlah panas yang sangat kecil δQ ditransfer ke sistem dan sistem melakukan sejumlah kecil pekerjaan yang tak terbatas δW , perubahan energi internal

$$dU = \delta Q - \delta W, \text{ pada akhirnya perubahan kecil} \quad (2.2)$$

Untuk sistem yang terisolasi, $\Delta U = 0$, dan untuk sistem seperti itu, energi internal adalah konstan.

2.1.1 Diskusi Hukum Pertama

Sebagaimana dijelaskan dalam Bab 1, istilah energi dalam biasanya tidak termasuk energi kinetik gerak pusat massa seluruh sistem makroskopis, serta energi yang terkait dengan semua rotasi (momentum sudut total). Energi internal juga biasanya tidak termasuk energi karena adanya medan eksternal, meskipun kadang-kadang didefinisikan ulang untuk memasukkan potensial konservatif. Kami hanya akan memperlakukan sistem termodinamika yang diam sehubungan dengan pengamat (energi kinetik nol karena gerakan pusat massa atau momentum sudut total). Untuk pembahasan lebih lanjut tentang poin ini, lihat Landau dan Lifshitz [7, p.34].

Kami menekankan bahwa W positif jika pekerjaan dilakukan oleh sistem di lingkungannya. Banyak penulis, bagaimanapun, menyatakan hukum pertama dalam kaitannya dengan pekerjaan $W = -W$ dilakukan oleh lingkungan pada sistem oleh beberapa agen eksternal. Dalam kasus ini, hukum pertama akan dibaca $\Delta U = Q + W$. Ini Terutama Umum di Eropa [14] dan Rusia [7].

Simbol Δ yang diterapkan pada setiap fungsi keadaan berarti nilai dari fungsi itu di keadaan akhir (setelah beberapa proses) dikurangi nilai fungsi itu di keadaan awal. Secara khusus, $\Delta U := U_{(\text{Keadaan Akhir})} - U_{(\text{Keadaan Awal})}$. Seperti disebutkan di atas, Q dan W bukanlah fungsi keadaan, meskipun perbedaannya adalah fungsi keadaan. Seperti yang akan diilustrasikan di bawah ini, Q dan W bergantung pada detail proses yang digunakan untuk mengubah fungsi status U . Dengan kata lain, Q dan W bergantung pada jalur yang diikuti selama proses. Oleh karena itu, tidak masuk akal untuk menerapkan simbol Δ atau simbol diferensial d ke Q atau W . Kami menggunakan δQ dan δW untuk menunjukkan transfer energi yang sangat kecil untuk mengingatkan diri kita sendiri bahwa Q dan W bukanlah fungsi negara. Beberapa penulis [6,12] menggunakan coretan dengan tumpang tindih (\bar{d}) dari pada δ .

Hukum pertama termodinamika adalah generalisasi teoritis berdasarkan banyak eksperimen. Yang patut diperhatikan adalah eksperimen Joule yang menemukan bahwa untuk dua keadaan sistem termodinamika tertutup, katakanlah A dan B , selalu mungkin untuk menyebabkan transisi yang menghubungkan A ke B melalui proses di mana sistem tersebut diisolasi secara termal, jadi $\delta Q = 0$ di setiap tahap proses. Ini juga berarti itu $Q = 0$ untuk keseluruhan proses.

Fermi [1] menggunakan simbol L untuk pekerjaan yang dilakukan oleh sistem; perhatikan bahwa kata Italia untuk kerja adalah 'lavoro' (kerja serumpun). Buku teks pengantar fisika oleh Young dan Freedman [13] juga menyatakan hukum pertama termodinamika dalam hal pekerjaan yang dilakukan oleh sistem. Landau dan Lifshitz [7] menggunakan simbol tersebut $R \equiv -W$ ('Rabota') untuk menunjukkan pekerjaan yang dilakukan pada sistem. Chandler [12] dan Kittel dan Kroemer [6] digunakan $W = -W$ untuk menunjukkan pekerjaan yang dilakukan pada sistem. Masalah notasi dan konvensi ini dapat menyebabkan kebingungan, tetapi saya harus menerimanya.

Dengan demikian dengan bekerja sendiri, baik transformasi $A \rightarrow B$ atau transformasi $B \rightarrow A$ adalah bisa jadi. Karena perubahan energi karena kerja sendiri didefinisikan dengan baik dalam istilah mekanik konsep, adalah mungkin untuk menetapkan perbedaan energi $U_A - U_B$ atau negatifnya $U_B - U_A$. Fakta

bahwa salah satu dari transformasi ini mungkin mustahil terkait dengan konsep ireversibilitas, yang akan kita bahas nanti dalam konteks hukum kedua termodinamika.

Menurut hukum pertama, seperti yang diakui oleh Rudolf Clausius pada tahun 1850, perpindahan panas menyumbang energi yang diterima oleh sistem dalam bentuk selain kerja. Sejak ΔU dapat diukur dan W dapat ditentukan untuk setiap proses mekanis, Q sebenarnya didefinisikan oleh Persamaan. (2.1). Biasanya mengukur jumlah energi akibat perpindahan panas dalam satuan kalori. Satu kalori adalah jumlah panas yang diperlukan untuk menaikkan suhu satu gram ($10^{-3}kg$) air dari $14^\circ C$ sampai $15^\circ C$ pada tekanan atmosfer standar. Mekanik setara dengan panas ini $1 \text{ kalori} = 4.184 J = 4.184 \times 10^7 \text{ erg}$. Jumlah panas yang dibutuhkan untuk menaikkan suhu ΔT jumlah air yang berubah-ubah sebanding dengan massanya.

Dulu dipercaya bahwa panas adalah kuantitas kekal yang disebut kalori, dan karenanya satuan kalori, tetapi tidak ada kuantitas yang disimpan seperti itu. Penemuan ini biasanya dikaitkan untuk Count Rumford yang memperhatikan bahwa air yang digunakan untuk mendinginkan meriam selama akan membosankan dididihkan dengan lebih mudah saat alat yang membosankan menjadi tumpul, menghasilkan genap lebih sedikit pemindahan logam. Jadi, „panas“ tampaknya dapat diproduksi secara virtual jumlah yang tidak terbatas dengan melakukan pekerjaan mekanis, dan karenanya tidak dapat menjadi kuantitas yang dikonservasi. Oleh karena itu, kita harus ingat bahwa perpindahan panas mengacu pada proses perpindahan energi dan bahwa sebenarnya tidak ada kuantitas yang dapat diidentifikasi, „panas“, yang diangkut. Dari sebuah sudut pandang atomistik, kita dapat menganggap panas yang terkonduksi sebagai energi yang ditransfer melalui sarana tabrakan atom atau molekul mikroskopis dalam proses yang terjadi tanpa transfer materi dan tanpa mengubah batas fisik makroskopis dari sistem di bawah pertimbangan. Panas juga dapat ditransfer melalui radiasi yang dipancarkan atau diserap oleh sistem.

Kita dapat menyertakan sistem yang diinginkan dan sumber panas dengan kapasitas panas yang diketahui (lihat Bagian 2.3) dengan insulasi untuk membentuk kalorimeter, diasumsikan sebagai sistem terisolasi, dan biarkan sistem gabungan mencapai ekuilibrium. Perubahan suhu panas sumber akan memungkinkan penentuan jumlah energi yang ditransfer darinya (atau ke sana) oleh cara perpindahan panas dan ini akan sama dengan peningkatan (atau penurunan) energi sistem bunga.

2.2 Usaha Kuastistatik

Jika sistem termodinamika mengubah volumenya V dengan dV dan bekerja melawannya sebagai tekanan p_{ext} . Maka dibutuhkan usaha yang sangat kecil

$$\delta W = p_{ext} dV \quad (2.3)$$

Tekanan eksternal ini dapat ditetapkan dengan cara mekanika murni. Misalnya, Gaya luar F^{ext} yang bekerja pada piston dari area A akan menimbulkan tekanan eksternal $p_{ext} = F^{ext}/A$. Perhatikan bahwa Persamaan (2.3) berlaku untuk sistem fluida meskipun prosesnya berlangsung begitu cepat dan keras sehingga tekanan internal sistem tidak dapat ditentukan selama proses. Persamaan ini juga dapat digeneralisasikan untuk sistem yang lebih kompleks asalkan seseorang menggunakan gaya eksternal mekanis aktual dan jarak perpindahannya sebagai bagian dari system. Misalnya, mendorong bagian sistem dengan tongkat atau menarik bagian tersebut dari sistem dengan tali.

Jika sistem isotropik (sama di semua arah, seperti halnya untuk fluida, cairan atau sebuah gas) dengan ciri mengembang atau menyusut cukup lambat (oleh karena itu istilah "kuasistatik") dari system biasa digunakan dalam kesetimbangan pada setiap saat, ia akan memiliki tekanan internal yang

terdefinisi dengan baik. Dalam kondisi seperti itu $p \approx p_{ext}$ dan sistem akan melakukan usaha yang sangat kecil.

$$\delta W = p dV, \text{ usaha quasistatik} \tag{2.4}$$

Perhatikan bahwa δW dan dV bernilai positif jika usaha dilakukan oleh sistem dan keduanya akan bernilai negatif jika usaha dilakukan pada sistem oleh bagian eksternal.

Persamaan (2.4) hanya berlaku untuk proses yang diidealkan. Agar perubahan nyata terjadi, kami perlu merubah p setidaknya sedikit berbeda dari p_{ext} untuk memberikan gaya bersih di tempat yang tepat arah. Hal ini membutuhkan $(p - p_{ext})dV > 0$. Sehingga, $p_{ext}dV < p dV$, dengan mengingat persamaan (2.3) maka dapat ditulis :

$$\delta W < p dV, \text{ proses aktual} \tag{2.5}$$

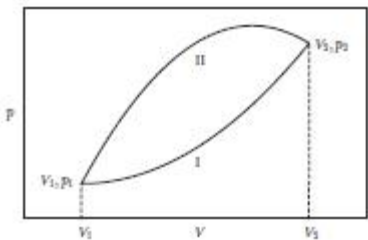
Untuk kasus usaha kuasistatik, tekanan p harus sedikit lebih besar dari p_{ext} agar sistem berkembang menjadi ($dV > 0$) dan agar system berkontraksi maka p harus dikurangi daripada p_{ext} . Perbedaan kecil ini diasumsikan menjadi pesan kedua dan diabaikan dalam persamaan tertulis pada persamaan (2.4). Konsisten dengan idealisasi ini, maka proses dari ekspansi quasistatic dapat dibalik menjadi proses kontraksi kuasistatik dengan membuat perubahan yang sangat kecil pada p . Oleh karena itu, usaha kuasistatik disebut juga usaha reversible. Kita bisa menggabungkan persamaan (2.4) dengan persamaan (2.5) untuk mendapatkan :

$$\delta W \leq p dV \tag{2.6}$$

Dengan pemahaman bahwa ketidaksetaraan berlaku untuk semua proses aktual (yang tidak dapat diubah) dan kesetaraan berlaku untuk proses ideal dari usaha quasistatic yang dapat dibalik.

$$W = \int_{path} p dV, \text{ usahakuasistatik} \tag{2.7}$$

Untuk mengevaluasi integral ini, kita harus menentukan jalur yang menghubungkan kondisi awal dan akhir dari sistem. Tidak masuk akal untuk menulis persamaan ini dengan batas integrasi bawah dan atas kecuali jalurnya ditentukan dengan jelas. Untuk sistem yang keadaan ekuilibriumnya dapat diwakili oleh titik-titik pada bidang V, p , usaha kuasistatik diwakili oleh area di bawah kurva yang mewakili jalur yang menghubungkan kondisi awal dan akhir, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2-1. Karena daerah di bawah dua kurva itu menghubungkan dua titik akhir bisa berbeda, usaha quasistatic W jelas bergantung pada jalurnya. Karena, $Q = \Delta U + W$ dan ΔU tidak bergantung pada jalur, dan Q bergantung pada jalur.



Gambar 2-1. Sebuah ilustrasi usaha quasistatic untuk sistem yang kondisinya dapat diwakili oleh titik-titik di area V, p . Sistem membuat transisi quasistatic dari keadaan di V_1, p_1 ke keadaan V_2, p_2 dengan dua jalur yang berbeda yaitu jalur I dan II. Menurut persamaan (2.7), usaha quasistatic adalah luas di bawah setiap kurva dan jelas lebih besar untuk jalur II. Maka perbedaan usahanya adalah luas di antara setiap kurva atau batas. Karena ΔU untuk dua jalur adalah sama, maka perbedaan kalornya Q untuk dua jalur juga sama dengan luas antar jalur.

Jika kerja dan panas dipertukarkan dengan sistem, maka penting untuk mengetahui bahwa energi internal sistem tidak akan dipartisi dengan cara apa pun yang memungkinkan sebagian darinya terkait dengan panas dan bagian lainnya dengan usaha. Hal tersebut dikarenakan usaha dan panas mengacu pada proses untuk mengubah energi suatu sistem dan akan kehilangan sebagian nilainya setelah keseimbangan tercapai dan energi system pun terbentuk. Di sisi lain, variabel status lainnya dari sistem dapat berbeda-beda tergantung pada jumlah relatif panas dan usaha yang dihasilkan untuk perubahan energi internal yang sama. Misalnya, pertimbangkan dua proses alternatif dimana energi internal gas ideal meningkat dengan jumlah yang persis sama, yaitu pertama dengan hanya usaha yang dilakukan dengan p_{ext} tekanan eksternal yang konstan dan yang kedua hanya oleh perpindahan panas yang terjadi. Dalam kasus ini, usaha dan volume gas harus diturunkan tetapi dalam kasus hanya perpindahan panas, maka volume sistem tidak diubah. Oleh karena itu, kedua proses menghasilkan keadaan termodinamika yang berbeda, bahkan meskipun keduanya menghasilkan energi internal yang sama.

2.3 Kapasitas Panas

Kita dapat mendefinisikan kapasitas kalor untuk perubahan usaha yang dilakukan oleh sistem adalah usaha quasistatik yang diberikan oleh persamaan (2.4). Dalam hal ini, hukum pertama mengambil bentuk :

$$dU = \delta Q - pdV \quad (2.8)$$

Kapasitas panas pada volume konstan, C_v didefinisikan sebagai rasio yang sangat kecil dari jumlah panas δQ yang diperlukan untuk menaikkan suhu dengan jumlah yang sangat kecil dan dT mempengaruhi agar volume konstan sementara, yaitu :

$$C_v := \left(\frac{\delta Q}{dt} \right)_V = \left(\frac{\delta U}{dT} \right)_V \quad (2.9)$$

dimana pernyataan terakhir adalah sebuah turunan parsial pada volume konstan dengan mengikuti persamaan (2.8). Kapasitas kalor adalah kuantitas yang besar dan jangan sampai tertukar dengan spesifikasinya panas, yaitu kapasitas kalor per satuan massa, yang intensif

Kapasitas panas pada tekanan konstan, C_p , didefinisikan sebagai rasio yang sangat kecil dari jumlah panas δQ yang diperlukan untuk menaikkan suhu dengan jumlah yang sangat kecil dan dT menahan agar tekanan konstan, yaitu:

$$C_p := \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\delta U}{dT} \right)_p + \left(\frac{\delta V}{dT} \right)_p \quad (2.10)$$

dimana pernyataan terakhir mengikuti dari persamaan (2.8). Perhatikan bahwa itu adalah turunan parsial dari U dalam persamaan (2.9) dan (2.10) tidak sama karena variabel yang berbeda dianggap konstan.

Jadi :

$$\left(\frac{\delta U}{dT} \right)_p = \left(\frac{\delta U}{dT} \right)_V + \left(\frac{\delta U}{\delta V} \right)_T \left(\frac{\delta V}{dT} \right)_p \quad (2.11)$$

Contoh Soal 2.1 : Kalor jenis perak pada suhu $20^\circ C$ adalah $0.0558 \text{ cal } g^{-1} K^{-1}$. Disini kita abaikan perbedaan kecil antara volume konstan dan tekanan konstan untuk kondensasi tahap ini. Berapa kapasitas kalor dari 3 kg perak? Berapa Joule energi yang dibutuhkan untuk menaikkan suhu 3 kg perak dari $15^\circ C$ sampai $25^\circ C$?

Solusi 2.1 : Kapasitas kalor 3 kg perak adalah $3000 \times 0.0558 = 167 \text{ cal } K^{-1}$. Suhu interval adalah $10K$, sehingga energi yang dibutuhkan adalah $1670 \text{ cal} \times 4.184 \frac{J}{\text{cal}} = 6990 J$. Kita hanya menyimpan tiga angka atau variable yang signifikan karena kalor jenis hanya diberikan pada tiga variable tersebut.

2.3.1 Kapasitas Panas dari Gas Ideal

Satu mol gas ideal mengikuti persamaan dari :

$$pV = nRT, \text{ satumoldarigasideal} \tag{2.12}$$

dimana T adalah suhu absolut dan R adalah konstanta gas. Persamaan (2.12) pada dasarnya adalah definisi dari gas ideal, berdasarkan eksperimen untuk gas cair ternyata memenuhi dari persamaan. (1.1) yang digunakan untuk menentukan suhu empiris θ . Untuk gas cair yang nyata, Joule melakukan eksperimen dimana gas awalnya dibatasi pada sub volume V_1 dari wadah kaku berinsulasi dimana memiliki volume keseluruhan yaitu V_2 . Sisa volume dari $V_2 - V_1$ awalnya dipindahkan (lihat Gambar 3-2). Dalam percobaan ini, $Q = 0$ karena wadah diisolasi juga $W = 0$ karena keseluruhan wadah yang memiliki volume V_2 bersifat kaku. Oleh karena itu, menurut hukum pertama, energi dalam U . tetap konstan. Dalam percobaan, sebuah gas dibiarkan mengembang secara internal dari V_1 ke V_2 . Joule mengamati bahwa suhu T gas tetap tidak berubah selama proses. Eksperimen yang lebih akurat kemudian dilakukan oleh Thomson (Lord Kelvin) dan Joule dengan menyebabkan gas mengembang melalui sumbat berpori hingga kondisi tunak tercapai dan mengukur suhu keluar gas secara langsung. Untuk hidrogen, hampir tidak ada perubahan suhu yang berarti; Lihat risalah oleh Planck [15, halaman 50] untuk detailnya. Sebab, energi internal yang demikian cair akan menyebabkan gas praktis tidak bergantung pada volumenya. Untuk gas ideal, kita asumsikan U sangat tidak tergantung pada volumenya V dan oleh karena itu fungsinya hanya dari T. Kita akan lihat nanti bahwa kesimpulan ini dapat diturunkan dengan menerapkan hukum kedua termodinamika untuk sebuah gas yang mematuhi persamaan (2.12) .

Oleh karena itu, untuk gas ideal suku kedua di sisi kanan persamaan (2.11) adalah nol. Istilah kedua di sebelah kanan persamaan (2.10) dapat dievaluasi dengan menggunakan persamaan (2.12) dan menghasilkan

$$C_p = C_V + R, \text{ satumoldarigasideal} \tag{2.13}$$

Kami mengamati bahwa C_p lebih besar dari C_V dengan jumlah yang dibutuhkan untuk memasok usaha pdV dilakukan oleh gas saat mengembang pada tekanan konstan. Nilai C_V tergantung pada jenisnya gas dalam pertimbangan dan dapat diturunkan melalui mekanika statistik. Untuk satu mol gas, kita akan melihat bahwa setiap derajat kebebasan translasi atau rotasi sebuah molekul gas, yang terdiri dari atom yang dianggap sebagai partikel titik, memberikan kontribusi $\frac{R}{2}$ untuk C_V . Untuk gas monatomik, setiap atom memiliki tiga derajat translasi kebebasan, translasi sepanjang $xydz$, jadi $C_V = 3 R/2$. Sebuah molekul gas diatomik akan memiliki enam derajat kebebasan total (tiga derajat translasi untuk setiap atom) tetapi jarak pemisahan kedua atom tetap konstan karena ikatan kimia yang kuat. Atom-atom gas diatomik dapat melakukan getaran di sepanjang garis yang menghubungkannya, tetapi getaran-getaran ini hampir tidak tereksitasi kecuali pada suhu yang sangat tinggi. Jadi hanya lima derajat kebebasan yang biasanya aktif (tiga translasi dan dua rotasi) dan $C_V = 5R/2$ untuk sebuah gas diatomik. Demikian pula, jika kita mengabaikan derajat kebebasan getaran untuk gas poliatomik, enam derajat kebebasan yang biasanya aktif (tiga translasi dan tiga rotasi) dan $C_V = 3R$. Ini mengarah ke nilai yang tercantum dalam Tabel 2–1.

TABEL 2-1 Kapasitas Panas per Mol dari Gas Ideal

Molekul	C_V	C_p	$\gamma = C_p/C_V$
monoatomik	$3R/2$	$5R/2$	$\frac{5}{3} \approx 1.67$

diatomik	$5R/2$	$7R/2$	$\frac{7}{5} = 1.40$
poliatomik	$3R$	$4R$	$\frac{4}{3} \approx 1.33$

Diasumsikan bahwa atom adalah partikel titik, translasi dan derajat kebebasan rotasi benar-benar aktif dan bergetar sedangkan derajat kebebasan gas diatomik dan poliatomik tidak terlalu aktif.

2.3.2 Hubungan Umum C_p dengan C_V

Melalui hasil umum termodinamika, ternyata C_p selalu lebih besar dari C_V . Untuk saat ini, kami menyatakan hasil ini tanpa bukti tetapi akan mendapatkannya setelah kami mencakup hukum kedua dan ketiga termodinamika. Pertama, kita perlu mendefinisikan dua hal lainnya yang dapat diukur:

Koefisien isobarik dari muai panas:

$$\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (2.14)$$

Kompresibilitas isothermal:

$$K_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (2.15)$$

Tanda-tanda di persamaan (2.14) dan (2.15) telah dipilih sehingga K_T positif dan α biasanya juga positif. Untuk hasil umum (lihat Persamaan (5.32)) adalah :

$$C_p = C_V + \frac{TV\alpha^2}{K_T} \quad (2.16)$$

Dari bentuk persamaan (2.16) kami mengamati bahwa $C_p \geq C_V$ untuk zat apa pun, yang jelas bukan dari definisi mereka. Dari pertimbangan stabilitas, maka akan ditunjukkan pada Bagian 7.4 bahwa $C_p \geq C_V \geq 0$. Untuk gas ideal, kita dapat langsung menghitungnya dari persamaan (2.12) bahwa $\alpha = \frac{1}{T}$ dan $K_T = \frac{1}{p}$, dalam hal ini persamaan (2.16) menjadi persamaan (2.13) untuk $N = 1$ mol gas. Untuk fase terkondensasi, $|\alpha| \ll \frac{1}{T}$ dan $K_T \ll \frac{1}{p}$, namun suku kedua dalam persamaan (2.16) adalah kuadrat dibagian α , sehingga perbedaan antara C_p dan C_V sangat kecil. Sehingga, perbedaan antara C_p dan C_V sangat penting untuk gas namun kecil dan sering diabaikan untuk cairan juga padatan.

Contoh Soal 2.2. Persamaan keadaan untuk satu mol fluida van derWaals adalah

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT$$

dimana p adalah tekanan, v adalah volume per mol, T adalah suhunya, kemudian a dan b adalah konstanta. Hitung jumlah berikut dan tunjukkan bahwa mereka sama dengan hasil untuk sebuah gas ideal pada batas $a = b = 0$:

(a) Kompresibilitas isothermal, $K_T = -\left(\frac{1}{v}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)T$

(b) Koefisien isobarik dari muai panas, $\alpha = \left(\frac{1}{v}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)p$

(c) Perbedaan kapasitas panas molar, $\frac{(C_p - C_V)}{N}$

(d) Tunjukkan secara langsung bahwa $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)p = \frac{\alpha}{K_T}$. Mengapa ini benar?

Solusi 2.2. Pertama-tama kita mengambil diferensial dari persamaan yang diberikan untuk memperolehnya

$$dp(v-b) + \left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right) dv = RdT$$

(a)

$$\frac{1}{v(v-b)\left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right)^{-1}} \rightarrow \frac{1}{p} \quad \text{untuk gas ideal}$$

$$K_T = - \frac{1}{v\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} =$$

(b)

$$\frac{R}{v\left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right)^{-1}} \rightarrow \frac{R}{pv} = \frac{1}{T} \quad \text{untuk gas ideal}$$

$$\alpha = \frac{1}{v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} =$$

(c)

$$\frac{R^2 T}{v-b\left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right)^{-1}} \rightarrow \frac{R^2}{pv} = R \quad \text{untuk gas ideal}$$

$$\frac{(C_p - C_v)}{N} = \frac{T v \alpha^2}{K_T} =$$

(d)

$$\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{K_T}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} = -$$

Hubungan ini umumnya benar, tidak hanya berlaku untuk fluida van der Waals saja, seperti dapat dilihat dari diferensial

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

2.4 Usaha karena Pemuaian Gas Ideal

Kami menghitung usaha akibat pemuaian satu mol gas ideal yang memenuhi persamaan (2.12). Untuk sederhananya, kita akan mengasumsikan bahwa gas memiliki kapasitas panas C_V yang konstan pada volume yang konstan pula. Menurut persamaan (2.9) dihasilkan :

$$dU = C_V dT; \quad U = C_V T + \text{konstan} \quad (2.17)$$

2.4.1 Proses Isotermal Reversible (Bolak-Balik)

Untuk proses isotermal reversibel, jalur pada bidang V, p adalah area besar atau hiperbola sama sisi, dimana $pV = \text{konstanta}$, dengan nilai konstanta bergantung pada T . Kami berasumsi bahwa jalur ini menggabungkan dua keadaan yang memenuhi $p_1 V_1 = p_2 V_2$, maka usaha quasistatic nya adalah

$$W = \int_{T=\text{konstan}} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right), \quad \text{satu mol} \quad (2.18)$$

Untuk $V_2 > V_1$ gas mengembang dan melakukan usaha positif, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2-2. Untuk kebalikannya transformasi dari V_2 ke V_1 , gas berkontraksi dan melakukan usaha negative, dalam hal ini, lingkungan dari gas melakukan usaha positif pada gas. Karena U hanya bergantung pada T , lalu kita punya $U_1 = U_2$ sehingga $\Delta U = 0$. Oleh karena itu untuk proses ini berdasarkan hukum pertama adalah $U = W$.

2.4.2 Ekspansi Isobarik Reversible (Bolak-Balik) yang Diikuti oleh Transformasi Isobarik

Kami mengasumsikan jalur menjadi ekspansi yang dapat dibalik dari V_1 ke V_2 pada tekanan konstan p_1 (pemuaian isobarik) diikuti dengan menurunkan tekanan menjadi p_2 pada volume konstan V_2

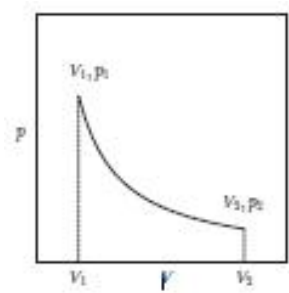
(transformasi isochoric). Ini diilustrasikan dengan garis putus-putus pada Gambar 2–3. Kemudian usaha quasistatiknya adalah

$$W = p_1 \int_{V_1}^{V_2} dV + \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1(V_2 - V_1) \tag{2.19}$$

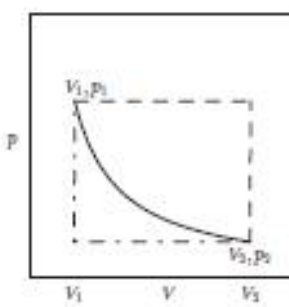
karena integral kedua adalah nol. Suhu akan berubah selama proses ini. Secara umum titik akhir akan memiliki temperatur yang berbeda, $T_1 = \frac{p_1V_1}{R}$ dan $T_2 = \frac{p_2V_2}{R}$, dan perubahan energi dalam akan menjadi $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$. Jika titik akhir terjadi untuk memenuhi $p_1V_1 = p_2V_2$, maka $T_1 = T_2$, tetapi selama proses T tidak akan konstan. Dalam solusi umum $Q = U + W$, tetapi jika $T_1 = T_2$ maka, $U = 0$ dan $Q = W$. Maka usaha yang diberikan oleh persamaan (2.19) dapat ditulis juga sebagai $\frac{RT_1(V_2-V_1)}{V_1} = \frac{RT_2(V_2-V_1)}{V_1}$ dan lebih besar dari yang diberikan oleh persamaan (2.18) dengan $T = T_1 = T_2$. Pembaca diminta untuk membuktikan pernyataan ini secara matematis.

2.4.3 Tranformasi Isokhorik Diikuti oleh Ekspansi Isobarik Reversibel(Bolak-Balik)

Kami mengasumsikan jalur yang terdiri dari menurunkan tekanan ke p_2 pada volume konstan V_1 diikuti oleh ekspansi reversibel dari V_1 ke V_2 pada tekanan konstan p_2 . Ini diilustrasikan oleh garis putus-putus pada Gambar 2–3. Usaha quasistatiknya adalah



Gambar 2-2 . Ilustrasi usaha quasistatis untuk ekspansi isothermal satu mol gas ideal. Sistem tersebut membuat transisi quasistatik dari suatu keadaan di V_1, p_1 ke keadaan V_2, p_2 , sehingga $pV = RT$. Maka, usaha yang dilakukan oleh gas sama dengan luas di bawah kurva.



Gambar 2-3. Ilustrasi pekerjaan quasistatik untuk satu mol gas ideal. Mewakili garis putus-putus ekspansi isobarik pada tekanan p_1 diikuti oleh sebuah transformasi isochoric di V_2 . Garis putus-putus titik mewakili transformasi isochoric di V_1 diikuti dengan transformasi isobarik pada tekanan p_2 . Garis penuh itu mewakili transformasi isothermal dari V_1, p_1 hingga V_2, p_2 yang hanya mungkin jika $V_1, p_1 = V_2, p_2$.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV + p_2 + \int_{V_1}^{V_2} dV = p_2(V_2 - V_1) \tag{2.20}$$

2.4.4 Ekspansi Adiabatik Reversible (Bolak-Balik)

Kami berasumsi bahwa gas benar-benar terisolasi dari lingkungannya sehingga $\delta Q = 0$ pada setiap tahap proses. Proses seperti itu disebut proses adiabatik.¹¹ Kami mengizinkan gas untuk mengembang

secara quasistatic, dan karena itu secara reversibel,, dari keadaan V_2, p_2 . ke keadaan V_3, p_3 .Menerapkan hukum pertama pada setiap tahap proses memberi ini

$$C_VdT = - p dV \tag{2.21}$$

dengan persamaan 2.12) dapat ditulis ulang dalam bentuk

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0, \text{ satumoldarigasideal} \tag{2.22}$$

Mengambil turunan logaritmik dari persamaan (2.12) memberikan $\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V}$ yang memungkinkan persamaan (2.22) untuk disusun kembali dalam bentuk

$$C_V = \frac{dp}{p} + \frac{(C_V+R)dV}{V} = 0 \tag{2.23}$$

Persamaan (2.23) adalah persamaan diferensial untuk lintasan pada bidang V, p . Itu dapat diintegrasikan dan memberikan

$$\ln p + \gamma \ln V = K = konstan \tag{2.24}$$

Dimana, $\gamma := \frac{C_V+R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} > 1$. Eksponen persamaan (2.24) memberikan bentuk yang lebih biasa

$$pV^\gamma = p_2V_2^\gamma = p_3V_3^\gamma = K = konstan \tag{2.25}$$

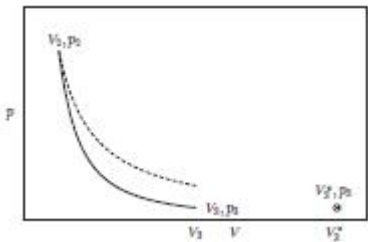
Jalur sistem diwakili oleh garis padat pada Gambar 2-4. Usaha quasistatic karena itu menjadi

$$W = K \int_{V_2}^{V_3} V^{-\gamma} dV = K \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \Big|_{V_2}^{V_3} = \frac{p_3V_3 - p_2V_2}{1-\gamma} = C_V(T_3 - T_2) \tag{2.26}$$

Kami telah bekerja keras untuk menghasilkan hasil akhir ini yang bagaimanapun, dapat diturunkan secara sederhana dengan menerapkan hukum pertama dengan $Q = 0$ menghasilkan $W = - \Delta U = - C_V(T_3 - T_2)$. Namun demikian, kami melihat dengan jelas bagaimana integral usaha quasistatik bergantung pada jalur.

Sama seperti persamaan (2.23) adalah persamaan diferensial untuk lintasan di bidang V, p , persamaan (2.22) adalah persamaan diferensial jalur di bidang T, V yang bisa diintegrasikan secara langsung, tetapi hasil yang sama dapat diperoleh dengan substitusi persamaan (2.12) ke persamaan (2.25) untuk memperoleh

$$TV^{\gamma-1} = konstan \tag{2.27}$$



Gambar 2-4 . Garis padat menunjukkan ekspansi adiabatik yang dapat dibalik untuk satu mol gas ideal untuk $\gamma = \frac{5}{3}$. Untuk perbandingan, garis putus-putus mewakili ekspansi isothermal dari keadaan awal yang sama. Itu arahkan ke V_3^*, p_3 adalah keadaan akhir untuk ekspansi adiabatik ireversibel pada tekanan eksternal konstan p_3 . Di dalam kasus yang tidak dapat diubah, sistem dimulai dalam keadaan V_2, p_2 "meninggalkan halaman" saat berjalan melalui non-ekuilibrium menyatakan, dan "memasuki kembali halaman," akhirnya mencapai ekuilibrium di negara bagian V_3^*, p_3 , yang diwakili oleh sebuah titik yang dilingkari.

Perhatikan bahwa $\gamma - 1 = R/C_V$, konsisten dengan persamaan (2.22). Demikian pula,

$$\frac{T}{p^{\frac{1}{\gamma-1}}} = konstan \tag{2.28}$$

2.4.5 Ekspansi Adiabatik Irreversible(Searah)

Disini sekali lagi kami berasumsi bahwa gas itu terisolasi sempurna dari lingkungannya sehingga $\delta Q = 0$ pada setiap tahapan proses. Kami mulai di negara bagian yang sama V_2, p_2 seperti untuk proses

adiabatik reversibel yang ditangani di atas, tetapi kami membiarkan gas mengembang secara tiba-tiba terhadap tekanan eksternal tereduksi konstan p_3 yang dipilih untuk memiliki nilai yang sama dengan p_3 untuk keadaan akhir dari ekspansi adiabatik reversibel yang dipertimbangkan di atas. Selama ini ekspansi, tekanan gas tidak terdefinisi dengan baik, jadi kami tidak dapat mewakili proses ini dengan jalur pada Gambar 2-4. Karena proses ini tidak dapat diubah, maka akan mencapai kesetimbangan dalam keadaan bersuhu T_3^* dan dengan volume V_3^* berbeda dari kasus yang reversibel. Usaha yang dilakukan akan menjadi

$$p_3(V_3^* - V_2) = C_V(T_2 - T_3^*) \quad (2.29)$$

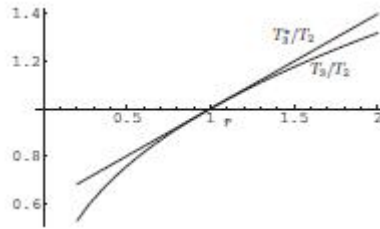
Dengan menggunakan persamaan (2.12), kita dapat menulis $p_3V_3^* = RT_3^*$ dan $p_3V_2 = RT_2p_3/p_2$ dalam hal ini persamaan (2.29) bisa ditulis dalam bentuk

$$\frac{T_3^*}{T_2} = \frac{C_V + \frac{Rp_3}{p_2}}{C_V + R} = 1 - q + qr \quad (2.30)$$

Dimana, $r = p_3/p_2$ dan $q := (\gamma - 1)/\gamma$. Dalam notasi yang sama ini, persamaan (2.28) untuk ekspansi adiabatik reversibel mengarah ke

$$\frac{T_2}{T_3} = r^q \quad (2.31)$$

Kita akan melihat bahwa $T_3^* > T_3$. Ini diilustrasikan pada Gambar 2-5.



Gambar 2-5 . Grafik $\frac{T_3}{T_2}$ untuk proses adiabatik reversibel, persamaan (2.30) dan $\frac{T_3^*}{T_2}$ untuk proses adiabatik ireversibel. Persamaan (2.31), *versus* $r = \frac{p_3}{p_2}$ untuk $q = \frac{2}{5}$ yang sesuai dengan $\gamma = \frac{5}{3}$. Garis lurus sesuai dengan $\frac{T_3^*}{T_2}$ dan menunjukkan bahwa $T_3^* > T_3$ untuk $r \neq 1$.

Pertama-tama kita mencatat untuk $r = 1$ dan bahwa $T_3^* = T_3 = T_2$ seperti yang diharapkan. Kemudian kami mengambil turunan dengan menurunkan r untuk mendapatkan

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{T_3^*}{T_2}\right) = q; \frac{d}{dr}\left(\frac{T_3}{T_2}\right) = qr^{q-1} \quad (2.32)$$

Turunan ini juga sama untuk $r = 1$, jadi kurva diwakili oleh persamaan (2.31) adalah garis singgung ke garis yang diwakili oleh persamaan (2.30) pada $r = 1$. Karena $q - 1 = -\frac{1}{\gamma}$ adalah negatif, kita melihat pulakemiringan grafik T_3^* *versus* r kurang dari T_3 *versus* r untuk setiap $r < 1$. Selain itu kemiringan grafik T_3^* *versus* r lebih besar dari T_3 *versus* r untuk setiap $r > 1$. Oleh karena itu, $T_3^* > T_3$ untuk setiap $r \neq 1$, yang berarti bahwa ekspansi adiabatik yang ireversibel menghasilkan keadaan akhir dengan suhu lebih besar dari ekspansi adiabatik reversibel.

Untuk kontraksi, dalam hal ini $V_3 < V_2$ dan $r > 1$. Untuk titik akhir dua proses ini, persamaan (2.12) dapat ditulis $p_3V_3 = RT_3$ dan $p_3V_3^* = RT_3^*$. Lalu dengan mengambil rasio persamaan ini memberikan

$$\frac{V_3^*}{V_3} = \frac{T_3^*}{T_3} \quad (2.33)$$

Dari hasil ini, kita melihat bahwa $V_3^* > V_3$. Singkatnya, ekspansi adiabatik yang tidak dapat diubah atau kontraksi terhadap tekanan eksternal konstan p_3 menghasilkan keadaan akhir yang berbeda (lebih besar suhu dan volume) daripada ekspansi adiabatik reversibel ke keadaan akhir tekanan p_3 .

2.5 Entalpi

Entalpi (terkadang disebut juga fungsi panas) ditetapkan oleh

$$H := U + pV \quad (2.34)$$

Sejak U , p , dan V adalah semua fungsi dari keadaan, H juga fungsi dari keadaan, secara umum

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (2.35)$$

Untuk kerja kuasistatik seperti pada pers. (2.8), pers. (2.35) menjadi

$$dH = \delta Q + V dp \quad (2.36)$$

Dengan menggabungkan pers. (2.10) dan (2.36), kita mendapatkan

$$C_p := \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.37)$$

¹² Keadaan akhir bergantung pada detail proses ireversibel. Dari sini kita memiliki pertimbangan hanya pada kasus spesifik dan menunjukkan bahwa keadaan akhir berbeda dari itu untuk proses reversibel adiabatik. Kemudian kita akan memperkenalkan keadaan baru variabel S , yaitu entropi, dalam hal ini akan ditunjukkan bahwa perubahan entropi untuk proses reversibel adiabatik adalah nol tetapi untuk proses ireversibel adiabatik adalah positif.

Perbandingan pers. (2.37) dengan pers. (2.9) menunjukkan bahwa H memainkan peran yang sama pada p konstan seperti U pada V konstan. Kita akan lihat bahwa peran ini sangat umum setelah mengembangkan hukum kedua dan mempelajari transformasi Legendre. Intinya, keterkaitan U pada V digantikan oleh keterkaitan H pada p . Jadi jika $Q = 0$ dan $W = 0$, kita memiliki $\Delta U = 0$ juga energi dilestarikan dan U adalah konstan. Sebetulnya kondisi kurang ketat dari p konstan cukup untuk perubahan terbatas. Jika $Q = 0$ dan hanya ketika kerja dilakukan oleh sistem adalah melawan wadah dengan tekanan konstan p_r , hukum pertama memberikan $\Delta U = -p_r \Delta V$ yang dapat ditulis dalam formulasi

$$\Delta(U + p_r V) = 0 \quad (2.38)$$

Kemudian jika $p = p_r$ pada keadaan awal dan akhir dari sistem, pers. (2.38) menjadi $\Delta H = 0$; $Q = 0$ dan $p = p_r$ pada keadaan awal dan akhir.

Contoh Masalah 2.3.

Kita telah lihat diatas bahwa energi internal U dari gas ideal tidak bergantung volume V , dan karenanya itu hanya fungsi dari temperatur T . Gunakan informasi ini bersama dengan definisi dari H untuk menunjukkan bahwa $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$, yang berarti entalpi gas ideal adalah fungsi dari temperatur T .

Solusi 2.3.

Kita ambil turunan parsial dari pers. (2.34) sembari menahan T konstan untuk mendapatkan

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + V + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.40)$$

Untuk gas ideal $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, jadi bagian pertama disebelah kanan dihilangkan, sejak hukum gas ideal $V = NRT/p$ kita dapatkan

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \frac{NRT}{p^2} = -\frac{V}{p} \quad (2.41)$$

Sehingga dua bagian terakhir disebelah kanan dari pers. (2.40) dihilangkan dan hanya tersisa

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (2.42)$$

Sebenarnya pers. (2.42) mengikuti dari banyak pertimbangan dasar. Substitusi hukum gas ideal menjadi pers. (2.34) untuk satu mol diberikan $H = U(T) + RT$, jadi dapat kita lihat langsung bahwa H bergantung hanya pada T . Differensiasi dengan memperhatikan T memberikan kita hasil sebelumnya $C_p = C_v + R$

Contoh Masalah 2.4

Saat panas disuplai ke es pada suhu 0°C dan tekanan atmosfer, es mencair jadi air, masih pada titik cair 0°C hingga seluruh es mencair. Panas yang dibutuhkan untuk mencairkan es adalah 80 cal/g . Berapa banyak perubahan entalpi jika satu mol es mencair? Tunjukkan bahwa ini setara untuk kapasitas panas yang efektif yaitu fungsi Dirac delta pada titik cair.

Apa yang akan kamu ketahui untuk menghitung perubahan yang sesuai dari energi internal U dan apa perubahan itu?

Solusi 2.4.

Integrasikan pers. (2.36) pada p konstan memberikan perubahan entalpi $\Delta H = Q$. Satu mol es memiliki massa 18 g , maka $\Delta H = 18 \text{ g/mol} \times 80 \text{ cal/g} = 1440 \text{ cal/mol}$. Sejak temperatur tidak berubah ketika pencairan, kapasitas panas efektif dapat didefinisikan secara resmi oleh

$$C_p^{\text{eff}} = \Delta H \delta(T - T_M) \quad (2.43)$$

Dimana T_M adalah titik cair dan $\delta(T - T_M)$ adalah fungsi Dirac delta. Pers. (2.43) dapat dibuktikan oleh integrasi dari $T_M - \epsilon$ ke $T_M + \epsilon$. Dari perspektif berbeda grafik H terhadap T memiliki langkah yang terputus putus pada T_M yang turunan formalnya adalah fungsi delta. lihat bagian 3.4.1 untuk diskusi yang lebih teliti.

Dari pers. (2.15) pada p konstan kita dapatkan $\Delta V = \Delta H - p\Delta V$ jadi ketika akan mengetahui ΔV untuk mendapat nilai ΔV . Kita dapat memperkirakan ΔV berdasarkan : volume es yang menyusut sekitar 9% pada saat mencair dan densitas sekitar 1 g/cm^3 . Jadi untuk satu mol, $\Delta V \approx -0.09 \times 18 \text{ cm}^3/\text{mol} = -1.6 \text{ cm}^3/\text{mol} = -1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$. Satu atmosfer standar adalah $p = 1.01 \times 10^5 \text{ N/m}^2$. Jadi $p\Delta V = -0.16 \text{ J/mol} = -0.04 \text{ cal/mol}$ dimana ini adalah koreksi yang dapat diabaikan. Dengan begitu $\Delta V \approx \Delta H$ untuk pencairan es, ini adalah tipe pencairan fase kondensasi. Disamping itu, untuk transmisi uap air, $\Delta V \approx 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$, kurang lebih 1000 kali lebih besar daripada pencairan. Dengan begitu untuk penguapan $p\Delta V = 6 \text{ cal/mol}$. Tapi untuk transisi penguapan $\Delta H = 9720 \text{ cal/mol}$. Jadi perbedaan diantara ΔV dan ΔH sangat besar tetapi masih bisa diabaikan.

HUKUM KEDUA TERMODINAMIKA

Meskipun hukum pertama termodinamika ditaati, ada batasan tambahan pada proses yang dapat terjadi secara alami. Hukum kedua termodinamika berhubungan secara kuantitatif dengan batasan-batasan ini dan diekspresikan dalam istilah ketidaksamaan yang diikuti oleh perubahan fungsi keadaan baru, entropi S , yang didalilkan ada. Keterbatasan ini disebabkan oleh fakta bahwa semua proses alami dalam sistem termodinamika tidak dapat diubah. Batasan antara proses alam dan proses yang dilarang oleh termodinamika dapat dicirikan dalam istilah proses ideal yang dapat dibalik. Untuk proses reversibel yang ideal, yang bersifat hipotetis, perubahan entropi mengikuti persamaan dan ini memungkinkan perubahan entropi dihitung. Jika suatu sistem, berdasarkan batasan yang sesuai, sedemikian rupa sehingga semua proses alam dilarang oleh hukum kedua, ia berada dalam keadaan kesetimbangan termodinamika. Ini mengarah pada kriteria kesetimbangan termodinamika dalam hal entropi.

Secara historis, fungsi entropi ditemukan dengan mempelajari keterbatasan yang terjadi selama proses transformasi panas menjadi kerja, meskipun energinya disimpan. Secara teoritis, proses ini dibayangkan akan dilakukan oleh mesin yang bertukar panas dengan sumber panas eksternal, melakukan pekerjaan mekanis, dan kembali ke keadaan termodinamika semula setelah setiap siklus. Proses ini diasumsikan mematuhi postulat berikut [1, hal. 30]:

Postulat Kelvin: "Suatu transformasi yang satu-satunya hasil akhirnya adalah mentransfer ke dalam panas kerja yang diekstraksi dari sumber yang pada keseluruhan temperaturnya sama adalah tidak mungkin."

Postulat Clausius: "Suatu transformasi yang satu-satunya hasil akhirnya adalah mentransfer panas dari suatu benda pada suhu tertentu ke benda pada suhu yang lebih tinggi tidak mungkin."

Postulat sejarah ini melarang adanya proses di mana jumlah pekerjaan yang hampir tak terbatas dapat diperoleh dengan mengekstraksi dengan efisiensi panas 100% dari sumber panas yang sangat besar (misalnya, laut). Mesin yang akan menyelesaikan proses seperti itu kadang-kadang disebut mesin gerak abadi dari jenis kedua.¹ Faktanya, banyak orang telah mengemukakan gagasan dan klaim cerdas tentang mesin gerak abadi semacam itu dan telah mencoba untuk mematenkannya, tetapi analisis yang cermat telah selalu menunjukkan bahwa beberapa ireversibelproses terjadi sedemikian rupa sehingga efisiensinya tidak dapat melebihi efisiensi teoretis (lihat Persamaan (3.27)) yang diizinkan oleh hukum kedua.

¹Mesin gerak abadi jenis pertama adalah mesin yang akan melanggar kekekalan energi itu sendiri, yang sudah dikesampingkan oleh hukum pertama termodinamika.

Fermi [1, hlm. 31-34] telah menunjukkan bahwa dalil Kelvin dan Clausius adalah setara. Frasa kunci di masing-masingnya adalah "hanya hasil akhir". Seseorang pasti dapat memindahkan panas dari lemari es ke ruangan pada suhu yang lebih tinggi, tetapi hal lain harus berubah dalam prosesnya, misalnya, pekerjaan harus dikeluarkan oleh sebuah motor. Berdasarkan dalil-dalil ini, mesin Carnot, yang merupakan mesin hipotetis yang dapat dibalik, dan mesin ireversibel imajiner lainnya dapat

digunakan [1, bab IV] untuk mengembangkan proses logis yang mengarah ke rumus klasik untuk entropi (lihat Persamaan (3.33)).

Daripada memikirkan pembenaran historis dari hukum kedua ini, kami akan menyatakannya sebagai dalil dalam istilah yang sangat umum dan kemudian menghubungkannya dengan akar sejarahnya.

3.1 Pernyataan Hukum Kedua

Untuk sistem termodinamika, terdapat fungsi keadaan, S , yang disebut entropi. S adalah fungsi dari himpunan lengkap variabel keadaan ekstensif yang mencakup energi dalam, U . Untuk semua variabel luas lainnya yang dipertahankan tetap, S adalah fungsi energi internal U yang meningkat secara monoton. Untuk sistem homogen, S adalah fungsi ekstensif dan kemiringannya $\partial S / \partial U = 1 / T$, di mana kuantitas positif T adalah suhu absolut.² Jika sistem adalah sistem komposit, S adalah jumlah entropi dari subsistem penyusunnya.

Sistem terisolasi adalah sistem kimiawi tertutup dimana $\delta Q = 0$ dan $\delta W = 0$, jadi $dU = 0$ dan U adalah konstanta. Oleh karena itu juga $Q = 0$, $W = 0$, dan $U = 0$. Untuk sistem yang terisolasi, perubahan S mengikuti ketidaksetaraan

$$\Delta S \geq 0, \text{ sistem terisolasi, perubahan yang diizinkan,} \quad (3.1)$$

di mana ketidaksetaraan sesuai dengan proses alami yang tidak dapat diubah dan persamaan sesuai dengan proses yang dapat dibalik secara hipotetis.

Jika entropi dari sistem yang terisolasi adalah subjek maksimum untuk batasan internal dan eksternal, semua proses alami yang tidak dapat diubah dilarang oleh Persamaan. (3.1) sehingga sistem berada dalam keadaan ekuilibrium. Ini mengarah pada kriteria ekuilibrium berikut:

Kriteria entropi untuk kesetimbangan: Kriteria untuk sistem termodinamika yang terisolasi berada dalam kesetimbangan internal adalah bahwa total entropinya menjadi maksimum sehubungan dengan variasi parameter ekstensif internalnya, tunduk pada batasan eksternal dan batasan internal yang tersisa. Isolasi merupakan kendala eksternal penutupan bahan kimia, isolasi termal sempurna, dan nol pekerjaan eksternal, yang memerlukan energi internal konstan.

Misalnya, pertimbangkan sistem komposit terisolasi yang terdiri dari dua subsistem yang memiliki suhu berbeda dan dipisahkan oleh dinding isolasi (batasan internal). Jika dinding kemudian dibiarkan menghantarkan panas (menghilangkan kendala internal), energi dari kedua sistem akan berubah sampai suhu disamakan dan keseimbangan baru, sesuai dengan keadaan entropi yang lebih tinggi, terbentuk.

Dalam Bab 6 kita akan membahas penerapan kriteria entropi ini untuk ekuilibrium dan menyimpulkan darinya beberapa kriteria alternatif dan berguna untuk ekuilibrium.

²Untuk sistem homogen, suhu termodinamika absolut ditentukan oleh turunan parsial $1 / T = \partial S / \partial U$ atau sebagai alternatif oleh $T = \partial U / \partial S$, di mana semua anggota lain dari set lengkap variabel ekstensif dipegang konstan. Jadi T ada independen dari alat pengukur tertentu (termometer). Lihat Fermi [1, hal. 45] untuk diskusi terkait dalam hal siklus Carnot.

3.1.1 Diskusi Hukum Kedua

Hukum kedua termodinamika adalah postulat. Fakta bahwa itu diyakini benar didasarkan pada pengujian eksperimental ekstensif. Ia dapat dirasionalkan atas dasar mekanika sistem, yang tentunya didasarkan pada dalil-dalilnya sendiri. Ini juga dapat diturunkan, seperti yang dilakukan dalam

termodinamika klasik untuk sistem kimiawi tertutup, dari postulat Kelvin atau Clausius lain, seperti yang dinyatakan di atas. Untuk melakukan kontak dengan perkembangan historis dari hukum kedua dan untuk mendapatkan persamaan yang memungkinkan kalkulasi entropi, pertama-tama kita menyimpang untuk menerapkan Persamaan. (3.1) ke sistem komposit yang terdiri dari sumber panas dan kerja.

Kami menganggap sistem komposit terisolasi memiliki total entropi S_{tot} dan menerapkan Persamaan. (3.1) dalam sistem

$$\Delta S_{tot} \geq 0, \text{ sistem terisolasi, perubahan diperbolehkan.} \quad (3.2)$$

Kami berasumsi bahwa sistem komposit kami terdiri dari sistem minat tertutup kimiawi yang memiliki entropi S , sumber panas yang memiliki entropi S_s , dan sistem mekanis murni yang hanya mampu melakukan pertukaran pekerjaan. Menurut definisi, tidak ada entropi yang terkait dengan sistem mekanis murni ini, jadi total entropi sistem komposit kami adalah

$$S_{tot} = S + S_s. \quad (3.3)$$

Sumber panas diasumsikan sebagai sistem termodinamika homogen yang hanya berfungsi untuk menukar panas; ia tidak bekerja, memiliki jumlah mol tetap dari setiap komponen kimia, suhu T_s dan energi internal U_s . Jadi $dS_s = (1 / T_s) dU_s$ dengan definisi suhu absolut dari sumber panas. Kita menyatakan dengan δQ sejumlah kecil panas yang diekstraksi dari sumber.³ Dari hukum pertama kita memiliki $-\delta Q = dU_s$, jadi $dS_s = -\delta Q / T_s$. Jadi $dS_{tot} = dS - \delta Q / T_s$ dan untuk perubahan sangat kecil, Persamaan. (3.2) menjadi

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_s} \text{ sistem kimiawi tertutup, memungkinkan perubahan.} \quad (3.4)$$

Dalam Persamaan. (3.4), istilah sistem tertutup secara kimiawi berkaitan dengan sistem yang diminati, memiliki entropi S . Ketidaksetaraan berkaitan dengan proses alami yang tidak dapat diubah dan persamaan berkaitan dengan proses yang dapat dibalik yang ideal. Jadi

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_s} \text{ sistem kimiawi tertutup, perubahan alami yang tidak dapat diubah.} \quad (3.5)$$

³ δQ diasumsikan sangat kecil dan sumber panas, menurut definisi, memiliki kapasitas panas yang cukup besar sehingga praktis tidak berubah selama proses ini.

Untuk aliran panas yang dapat dibalik, yang merupakan idealisasi yang memisahkan aliran panas yang tidak dapat diubah dari aliran panas terlarang, T_s hanya dapat berbeda jauh dari T , suhu sistem, jadi kami punya

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} T, \text{ sistem kimiawi tertutup, perubahan reversibel ideal.} \quad (3.6)$$

Persamaan (3.5) dan (3.6) terkadang ditawarkan sebagai pernyataan hukum kedua, meskipun perbedaan antara T_s dan T tidak selalu dibuat.⁴

Jika sistem perhatian kita hanyalah sumber panas lain yang tidak mampu melakukan perubahan lain, kita akan mendapatkan $dS = dU / T$ menurut definisi suhu absolutnya. Kemudian $\delta W = 0$ jadi $dU = \delta Q$ dari hukum pertama dan kita akan mendapatkan $dS = \delta Q / T$. Untuk konduksi panas spontan, proses alami yang tidak dapat diubah, kita perlukan

$$dS_{tot} = dS + dS_s = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) > 0 \quad (3.7)$$

yang menghasilkan $\delta Q (T_s - T) > 0$. Ini berarti bahwa konduksi panas spontan, tanpa perubahan lain, hanya terjadi dari suhu yang lebih tinggi ke suhu yang lebih rendah, sesuai dengan intuisi kami dan dalil Clausius yang disebutkan di atas.

Untuk perubahan terbatas, kita dapat mengintegrasikan Persamaan. (3.4) untuk mendapatkan

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T_s}, \text{ sistem tertutup secara kimiawi, perubahan yang diizinkan,} \quad (3.8)$$

dimana tanda kesetaraan adalah untuk proses yang dapat dibalik dan membutuhkan $T_s = T$. Sistem minat kita dapat bekerja (pada subsistem mekanis) jumlah

$$W = -\Delta U + \int \delta Q \quad (3.9)$$

asalkan Persamaan itu. (3.8) puas. Kami menekankan bahwa sistem perhatian kami tidak terisolasi, sehingga entropinya dapat dikurangi dengan mengekstraksi panas secara reversibel. Oleh karena itu, jika sistem kimiawi tertutup tidak diisolasi, entropinya dapat bertambah atau berkurang, dan proses yang menyebabkan perubahan ini dapat bersifat reversibel atau tidak dapat diubah, tergantung pada hubungan ΔS dengan $\delta Q / T_s$ untuk proses itu.

Dalam termodinamika klasik, orang sering berbicara tentang reservoir panas. Heat reservoir adalah sumber panas dengan kapasitas panas yang besar sehingga suhunya tetap konstan. 5 Jika sumber panas dalam Persamaan. (3.8) digantikan oleh reservoir panas suhu T_r dari mana sejumlah panas Q_r diekstraksi, kami dapatkan

$$\Delta S \geq \frac{Q_r}{T_r}, \text{ sistem tertutup secara kimiawi, memungkinkan perubahan.} \quad (3.10)$$

⁴Lihat catatan kaki di halaman 48 dari Fermi [1] untuk diskusi lebih lanjut tentang T_s . Beberapa buku [5, 16] menulis $dS > \delta Q / T$ yang lebih membatasi daripada Persamaan. (3.5); persamaan seperti itu berlaku untuk proses di mana konduksi panas antara sumber panas dan sistem yang diinginkan dapat dibalik, tetapi proses lain yang berlangsung dalam sistem yang diinginkan tidak dapat diubah.

⁵Sebagai contoh, jika sumber panas memiliki kapasitas panas konstan C_r dan sejumlah panas Q_r diekstraksi darinya, suhunya akan berubah sebesar $T_r = -Q_r / C_r$. Untuk reservoir, C_r diasumsikan sangat besar sehingga T_r dapat dibuat sangat kecil, dan oleh karena itu nol untuk semua tujuan praktis.

Jika sumber panas terdiri dari sejumlah reservoir tersebut, Persamaan. (3.8) menjadi

$$\Delta S \geq \sum_r \frac{Q_r}{T_r}, \text{ sistem kimiawi tertutup, memungkinkan perubahan} \quad (3.11)$$

dan Persamaan. (3.9) diganti dengan

$$W = -\Delta U + \sum_r Q_r \quad (3.12)$$

Jika jumlah kalor Q_r dalam Persamaan. (3.11) dan (3.12) sangat kecil, jumlahnya dapat diganti dengan integral, dan hasilnya pada dasarnya sama dengan Persamaan. (3.8) dan (3.9).

Sebuah adiabatik yang dikelilingi oleh dinding isolasi sempurna membutuhkan $\delta Q = 0$ dan dikatakan adiabatic. Untuk adiabatic, Persamaan. (3.8) menjadi

$$\Delta S \geq 0, \text{ adiabatic tertutup secara kimiawi, memungkinkan perubahan.} \quad (3.13)$$

Tapi Persamaan. (3.9) menghasilkan $W = -\Delta U$, jadi sistem seperti itu tidak terisolasi dan masih dapat bekerja. Chandler [12, hal. 8] menyatakan hukum kedua melalui Persamaan. (3.13) yang berlaku untuk transformasi yang dapat diakses secara adiabatik, yang sesuai dengan ketidaksetaraan yang tidak dapat diubah dan yang sesuai dengan kesetaraan menjadi dapat dibalik.

Untuk proses siklik, sistem kembali ke keadaan semula setelah setiap siklus. Karena S adalah fungsi keadaan, $\Delta S = 0$ untuk proses siklik dan Persamaan. (3.11) menjadi $0 \geq \sum_r \frac{Q_r}{T_r}$, proses siklik, sistem tertutup secara kimiawi, memungkinkan perubahan. (3.14)

Untuk distribusi waduk yang berkelanjutan,

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T_r}, \text{ proses siklik, sistem tertutup secara kimiawi, memungkinkan perubahan.} \quad (3.15)$$

Untuk proses siklik adiabatik, $\delta Q = 0$, jadi Persamaan. (3.15) menjadi $0 \geq 0$ dan kompatibilitas akan membutuhkan tanda kesetaraan untuk dipegang, konsisten dengan fakta bahwa proses siklik adiabatik dapat dibalik.

3.2 Siklus dan Mesin Carnot

Dalam termodinamika klasik, hukum kedua termodinamika biasanya dirasionalkan dengan mempertimbangkan proses yang melibatkan konversi kerja menjadi panas oleh mesin yang kembali ke keadaan termodinamika semula setelah satu siklus. Perbandingan dilakukan dengan mesin hipotetis, yang dikenal sebagai mesin Carnot, yang membayangkan menjalankan siklus yang dapat dibalik. Siklus Carnot berkaitan dengan mesin yang diidealkan di mana zat kerjanya adalah satu mol⁶ gas ideal. Ada empat segmen siklus, seperti yang digambarkan pada Gambar 3–1. Semua segmen melibatkan proses yang dapat dibalik, sehingga seluruh siklus dapat dibalik. Segmen AB adalah ekspansi isothermal reversibel dimana sejumlah panas $|Q_2| = Q_2$ diekstraksi dari sumber panas pada T_2 suhu tinggi. Segmen BC adalah ekspansi adiabatik yang dapat dibalik. Segmen CD adalah kompresi isothermal reversibel di mana sejumlah panas $|Q_1| = -Q_1$ diberikan ke heat sink pada suhu T_1 . Sumber dan sink diasumsikan sebagai reservoir panas, sehingga suhunya tidak berubah. Akhirnya, segmen DA adalah kompresi adiabatik reversibel. Agar segmen ini membentuk siklus tertutup, kita dapat menerapkan Persamaan. (2.27) ke masing-masing segmen adiabatik untuk mendapatkan

$$T_2V_B^{\gamma-1} = T_1V_C^{\gamma-1}; T_2V_A^{\gamma-1} = T_1V_D^{\gamma-1} \tag{3.16}$$

Pembagian salah satu persamaan ini dengan persamaan lainnya dan ekstraksi akar $\gamma - 1$ menghasilkan

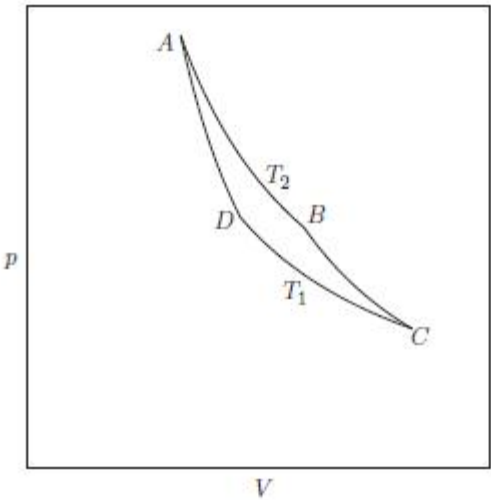
$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} \tag{3.17}$$

Menggabungkan Persamaan. (3.17) dengan hukum gas ideal memberi

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{p_D}{p_C} \tag{3.18}$$

jadi geometri dari siklus tersebut benar-benar diketahui dan mudah diungkapkan.

⁶Kita juga dapat mempertimbangkan jumlah mol gas ideal berapa pun.



Gambar 3–1 Siklus Carnot di bidang V, p. Zat kerja adalah gas ideal dan siklusnya terdiri dari empat segmen yang dapat dibalik. AB adalah ekspansi isothermal pada suhu T_2 , BC adalah ekspansi adiabatik, CD adalah kompresi isothermal pada suhu T_1 , dan DA adalah kompresi adiabatik. Angka tersebut digambar untuk $\gamma = 5/3$.

Pada segmen adiabatik BC, $\delta Q = 0$ sehingga didapatkan $W_{BC} = -U_{BC} = C_V (T_2 - T_1)$. Ini justru membatalkan pekerjaan $C_V (T_1 - T_2)$ yang dilakukan oleh gas pada segmen adiabatik lainnya. Pekerjaan yang dilakukan oleh gas pada segmen ekspansi isothermal AB adalah $RT_2 \ln (V_B / V_A)$.

Mengingat bahwa U hanya bergantung pada T untuk gas ideal berarti $U_{AB} = 0$ untuk segmen tersebut, jadi

$$|Q_2| = RT_2 \ln (V_B / V_A). \quad (3.19)$$

Demikian pula, untuk CD segmen kompresi isothermal, kami dapatkan

$$|Q_1| = -RT_1 \ln (V_D / V_C) = RT_1 \ln (V_B / V_A), \quad (3.20)$$

di mana Persamaan. (3.17) telah digunakan di langkah terakhir. Persamaan Pembagi. (3.19) oleh Persamaan. (3.20) kami memperoleh

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \quad (3.21)$$

Untuk keseluruhan siklus, $U = 0$ sehingga total usaha yang dilakukan oleh gas selama siklus adalah $W = |Q_2| - |Q_1|$. Oleh karena itu efisiensi siklus

$$\eta := \frac{W}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3.22)$$

Efisiensi ini selalu kurang dari satu kecuali untuk heat sink pada nol mutlak, yang dianggap tidak mungkin.

Mari kita periksa tema dari Persamaan. (3.21) dalam hal hukum kedua. Karena entropi adalah fungsi dari keadaan, kita memiliki $S = 0$ untuk sebuah siklus. Menerapkan Persamaan. (3.11) dengan persamaan, untuk siklus reversibel kami, kami dapatkan

$$0 = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_1|}{T_2} \quad (3.23)$$

dalam perjanjian dengan Persamaan. (3.21).

Dimulai dengan siklus Carnot, Fermi [1, bab IV] membuktikan sejumlah hal lain berdasarkan postulat Kelvin / Clausius. Ini digunakan untuk merasionalisasi keberadaan entropi dan untuk merumuskan hukum kedua. Di sini, kami mengambil pendekatan yang berlawanan dengan mengutip hasil utama dan mendemonstrasikan bagaimana hasil tersebut mengikuti dari hukum kedua.

- Setiap mesin reversibel yang bekerja antara dua temperatur yang sama T_2 dan T_1 memiliki efisiensi yang sama dengan mesin Carnot. Kami mengikuti prosedur yang sama seperti yang kami lakukan dalam menurunkan Persamaan. (3.23) kecuali bahwa jumlah kalornya sekarang $|Q_2|$ dan $|Q_1|$ yang mungkin berbeda dengan mesin Carnot. Demikian kami dapatkan

$$0 = \frac{Q'_2}{T_2} + \frac{Q'_1}{T_1} = \frac{|Q'_2|}{T_2} - \frac{|Q'_1|}{T_1} \quad (3.24)$$

Oleh karena itu rasio $|Q_1| / |Q_2| = T_1 / T_2$ sama dengan mesin Carnot. Dari Persamaan. (3.12) dengan $U = 0$, jumlah pekerjaan yang dilakukan dalam siklus tersebut sekarang $W = |Q_2| - |Q_1|$, jadi

$$\eta' := \frac{W'}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q'_1|}{|Q'_2|} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta \quad (3.25)$$

- Setiap mesin ireversibel yang bekerja antara dua temperatur yang sama T_2 dan T_1 memiliki efisiensi yang lebih kecil daripada mesin Carnot. Hasil ini mengikuti dengan menerapkan Persamaan. (3.11) dengan ketidaksetaraan untuk diperoleh (superscript i untuk ireversibel)

$$0 > \frac{Q'_2}{T_2} + \frac{Q'_1}{T_1} = \frac{|Q'_2|}{T_2} - \frac{|Q'_1|}{T_1} \quad (3.26)$$

yang mengarah ke $|Q'_1| / |Q'_2| > T_1 / T_2$. Jumlah pekerjaan yang dilakukan dalam siklus sekarang adalah $W_i = |Q'_2| - |Q'_1|$, menghasilkan

$$\eta' := \frac{W'}{|Q'_2|} = 1 - \frac{|Q'_1|}{|Q'_2|} < \eta \quad (3.27)$$

- Dalam siklus mesin reversibel yang menerima panas Δq dari sejumlah sumber pada suhu T ,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (3.28)$$

Ini mengikuti dari Persamaan. (3.8) dengan persamaan dengan mengakui bahwa $S = 0$ untuk suatu siklus. Dalam termodinamika klasik, Persamaan. (3.28) disimpulkan dengan menyatakan bahwa setiap siklus yang dapat dibalik dapat diperkirakan ke akurasi sewenang-wenang dengan sejumlah besar siklus Carnot kecil. Ini sebenarnya Persamaan. (3.28) yang digunakan untuk menyimpulkan bahwa fungsi keadaan, sekarang dikenal sebagai entropi, ada. Dengan mengintegrasikan dari titik A ke titik B di sepanjang jalur yang dapat dibalik dan kembali lagi ke A di sepanjang jalur yang dapat dibalik lainnya, kami membuat siklus yang dapat dibalik. Karena integral dari B ke A sepanjang jalur kembali adalah negatif integral dari A ke B sepanjang jalur itu, maka

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{jalur reversibel I}} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \text{jalur yang dapat dibalik II} \quad (3.29)$$

Karena nilai integral dalam Persamaan. (3.29) hanya bergantung pada titik ujungnya, integrasinya haruslah merupakan diferensial dari beberapa fungsi, yaitu $dS = \delta Q / T$, yaitu Persamaan. (3.6). Dalam matematika, $1 / T$ akan disebut sebagai faktor pengintegrasi untuk δQ .

- Dalam siklus mesin ireversibel yang menerima panas δQ dari sejumlah sumber pada suhu T_s ,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (3.30)$$

Ini mengikuti dari Persamaan. (3.11) dengan pertidaksamaan dengan mengakui bahwa $S = 0$ untuk suatu siklus.

Contoh Soal 3.1. Menganalisis lemari es Carnot di mana panas $|Q_1| = Q_1$ diekstraksi (dari lemari es) pada T_1 suhu rendah dan diberikan ke mesin Carnot berjalan terbalik; kemudian $|Q_2| = -Q_2$ diekstraksi dari mesin Carnot dan diberikan ke bak cuci pada suhu T_2 yang lebih tinggi.

Solusi 3.1. Besaran $|Q_2|$ dan $|Q_1|$ masih diberikan, masing-masing, oleh Persamaan. (3.19) dan (3.20), jadi Persamaan. (3.21) masih berlaku. Tetapi sekarang sejumlah pekerjaan $W = -W > 0$ harus dilakukan pada sistem, di mana $W = Q_1 + Q_2 = |Q_1| - |Q_2| = -W$. Jadi

$$\frac{|Q_1|}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (3.31)$$

Kami melihat bahwa hanya sejumlah kecil pekerjaan W yang harus disediakan untuk mengekstrak $|Q_1|$ dari lemari es asalkan T_1 tidak terlalu rendah dari T_2 . Karena sejumlah panas $|Q_2| = |Q_1| (T_2 / T_1)$ harus diserahkan ke sumbernya, pendinginan lemari es dapat menghasilkan sejumlah besar panas yang diberikan ke ruangan sekitarnya. Tentu saja proses yang terjadi di lemari es yang sebenarnya tidak dapat diubah, jadi bahkan rasio yang lebih besar dari panas yang dihilangkan dengan pekerjaan W diperlukan daripada yang diberikan oleh Persamaan. (3.31). Memang, dengan menggunakan Persamaan. (3.26) untuk mesin ireversibel, kita mendapatkan pertidaksamaan $|Q_1| / W < T_1 / (T_2 - T_1)$.

Pertimbangan yang menyebabkan Persamaan. (3.31) juga dapat diterapkan untuk menganalisis pompa panas yang menambahkan sejumlah panas tambahan dari sumber murah pada suhu T_1 untuk memanaskan ruangan pada suhu T_2 . Dalam hal ini, kuantitas yang lebih berarti

$$\frac{|Q_2|}{W} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} \quad (3.32)$$

Dengan demikian pompa kalor hanya akan membutuhkan sedikit pekerjaan untuk menyediakan $|Q_2|$ jika suhu sumber T_1 mendekati T_2 . Untuk pompa kalor yang nyata (ireversibel) kita akan memiliki $|Q_2| / W < T_2 / (T_2 - T_1)$.

3.3 Pengukuran Perubahan Entropi

Dari Persamaan. (3.29) berarti bahwa perubahan entropi dari sistem yang dimulai bagian A dan berakhir di bagian B diberikan oleh

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Dalam Persamaan. (3.33), kami menekankan bahwa jalur integrasi adalah jalur yang dapat dibalik. Karena S adalah fungsi dari keadaan, perubahan entropi $S(B) - S(A)$ akan sama tidak peduli bagaimana sistem berubah dari A ke B, misalnya dengan proses yang tidak dapat diubah, tetapi itu hanya dapat dihitung dengan menggunakan a jalur yang dapat dibalik. Dalam praktiknya, seseorang menggunakan beberapa jalur reversibel yang nyaman untuk membuat penghitungannya sederhana. Persamaan (3.33) hanya mendefinisikan perbedaan entropi antar negara bagian. Kita dapat memilih beberapa keadaan standar O dan kemudian menghitung perbedaan $S(A) - S(O)$ dan $S(B) - S(O)$. Nanti kita akan menghadapi hukum ketiga termodinamika, yang menurutnya ada keadaan standar yang entropinya dapat dianggap nol.

Contoh Soal 3.2. Kapasitas kalor pada volume konstan sejumlah zat dapat direpresentasikan secara empiris dengan persamaan bentuk

$$Cv = a + bT + cT^2$$

dimana a, b, dan c adalah konstanta. Hitung perubahan energi internal dan perubahan entropi saat suhu berubah dari T_1 ke T_2 pada volume konstan.

Saat volume konstan, kita dapatkan $dU = Cv dT$ dan $dU = \delta Q = T dS$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} Cv dT = aT + \frac{T^2}{2} + \frac{cT^3}{3} \Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Cv}{T} dT = a \ln T + bT^2 + \frac{cT^3}{2} \Big|_{T_1}^{T_2}$$

Contoh Soal 3.3. Pertimbangkan sistem komposit terisolasi yang terdiri dari dua subsistem, (1) dan (2) masing-masing, memiliki volume tetap V_1 dan V_2 dan kapasitas panas pada volume konstan pada suhu T $C_1(T)$ dan $C_2(T)$. Misalkan subsistem awalnya dipisahkan oleh dinding isolasi dan berada pada kesetimbangan dengan suhu awal $T_1 < T_2$. Kemudian biarkan sejumlah kecil energi melewati dinding dengan sangat lambat melalui perpindahan panas sehingga setiap subsistem melewati serangkaian keadaan kesetimbangan sampai sistem mencapai keadaan kesetimbangan akhir. Hitung suhu subsistem pada setiap tahap proses dan pelajari perubahan entropi total hingga entropi maksimum tercapai. Solusi 3.3. Pada beberapa tahap menengah dari proses tersebut, perubahan energi dan entropi akan diberikan oleh

$$0 = \Delta(U) = \int_{T_1}^{T_2} C_1(T) dT + \int_{T_2}^{T_3} C_2(T) dT \quad (3.37)$$

Dan

$$\Delta(S) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_1(T)}{T} dT + \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_2(T)}{T} dT \geq 0 \quad (3.38)$$

Lalu differensialkan persamaan tadi

$$0 = C_1(T_1) dT_1 + C_2(T_2) dT_2 \quad (3.39)$$

$$d\Delta(S) = \frac{C_1(T_1)}{T_1} dT_1 + \frac{C_2(T_2)}{T_2} dT_2 \geq 0 \quad (3.40)$$

Substitusi persamaan (3.39) dengan persamaan (3.40)

$$d\Delta(S) = C_1(T_1) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dT_1 \geq 0 \quad (3.41)$$

yang untuk dT positif *1 membutuhkan $(1 / T^*1 - 1 / T^*2) \geq 0$. Mengingat Persamaan. (3.37), ini membutuhkan $T1 < T^*1 \leq T^*2 < T2$ pada setiap tahap proses. Saat T^*1 meningkat menjadi T^*2 , $d(S) = 0$ dan S akan mencapai nilai maksimumnya pada suhu kesetimbangan baru $T^*1 = T^*2 = T_{eq}$. Ini bisa dilihat diPrinsip dengan mengintegrasikan Persamaan. (3.41) dari $T1$ ke T_{eq} , tetapi itu akan membutuhkan spesifikasi $C1(T)$ dan $C2(T)$ untuk mengaktifkan T^*2 untuk diekspresikan sebagai fungsi dari T^*1 . Namun demikian, hasil akhirnya pasti.

$$0 = \Delta(U) = \int_{T1}^{T_{eq}} C1(T) dT + \int_{T2}^{T_{eq}} C2(T) dT \quad (3.42)$$

Dan

$$\Delta(S) = \int_{T1}^{T_{eq}} \frac{C1(T)}{T} dT + \int_{T2}^{T_{eq}} \frac{C2(T)}{T} dT > 0 \quad (3.38)$$

Untuk kasus sederhana ketika $C1$ dan $C2$ tidak bergantung pada T , pembaca diundang untuk melakukannya perhitungan ini secara eksplisit.

3.4 Kombinasi Hukum pertama dan kedua

Untuk proses kimia sistem tertutup. Hukum pertama diberikan

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (3.44)$$

Untuk contoh mudah pada proses isotopric homogen pada U yang hanya bergantung S dan V ,

$$dU = \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right) v dS + \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right) u dV \quad (3.45)$$

Untuk transformasi yang dapat dibalik dalam okum ini, yang satu-satunya pekerjaan adalah quasistatic bekerja, kami punya

$$\delta Q = T dS \quad \delta W = PdV \quad \text{dibalik} \quad (3.46)$$

Substitusi persamaan (3.46) ke persamaan (3,44)

$$dU = T dS - PdV$$

Kita bisa dapatkan turunannya

$$T = \left(\frac{\delta U}{\delta S} \right) v : -p dv \quad (3.47)$$

Kami menekankan Persamaan itu. (3.47) berlaku untuk semua perubahan sangat kecil dari $U(S, V)$ dalam bidang keadaan kesetimbangan. Persamaan (3.46), yang hanya berlaku untuk proses yang dapat dibalik, hanya digunakan untuk mengidentifikasi turunan dalam Persamaan. (3.45). Persamaan yang memberikan bentuk eksplisit dari fungsi $T(S, V)$ dan $p(S, V)$ dikenal sebagai persamaan keadaan. Jika semua persamaan negara diketahui, Persamaan. (3.47) dapat diintegrasikan untuk memulihkan fungsi $U(S, V)$, kecuali untuk konstanta aditif yang berkaitan dengan energi nol sembarang. Jika turunan parsial kedua U kontinu, seperti yang akan kita asumsikan sebagai kasus fungsi termodinamika, urutan diferensiasi parsial tidak menjadi masalah dan kita memperoleh.

$$\left(\frac{\delta U}{\delta S} \right) s = \frac{\delta^2 U}{\delta V \delta S} = \frac{\delta^2 U}{\delta V \delta S} = \left(\frac{\delta p}{\delta S} \right) v \quad (3.48)$$

$$\left(\frac{\delta T}{\delta V} \right) s = - \left(\frac{\delta p}{\delta S} \right) v \quad (3.49)$$

adalah contoh relasi Maxwell. Dalam Bab 5 kita akan membahas relasi Maxwell untuk sistem yang bergantung pada beberapa variabel. Sejak Persamaan. (3.44) berlaku bahkan untuk transformasi dan Persamaan yang tidak dapat diubah. (3.47) umumnya benar, kita dapat menghilangkan dU untuk mendapatkan

$$pdV - \delta W = TdS - \delta Q. \quad (3.50)$$

Perhatikan bahwa Persamaan. (3.45) dan (3.47) berlaku hanya untuk sistem kimiawi tertutup di mana tidak ada reaksi kimia yang terjadi. Jika reaksi kimia diperbolehkan, U akan bergantung pada variabel tambahan (variabel kemajuan reaksi). Persamaan (3.6) tidak akan berlaku jika reaksi ini tidak dapat diubah. Lihat Persamaan. (5.128) untuk klarifikasi lebih lanjut. 8 Untuk sistem terbuka, seseorang harus memasukkan jumlah mol setiap komponen kimia, N_1, N_2, \dots, N_k sebagai variabel tambahan dalam U, dalam hal ini terdapat lebih banyak persamaan keadaan (lihat Bab 5). Secara umum, U bergantung pada satu set lengkap variabel status ekstensif.

Untuk transformasi reversibel, Persamaan. (3.46) memegang dan kedua sisi Persamaan. (3,50) adalah nol. Tetapi untuk proses yang tidak dapat diubah, Persamaan. (3.46) tidak berlaku lagi. Sebaliknya, Persamaan. (3.5) berlaku dan Persamaan. (3.50) mengarah pada ketimpangan yang menarik. Kami membagi Persamaan. (3,50) oleh T dan mengatur ulang untuk mendapatkan

$$\frac{pdV - \delta W}{T} + \frac{\delta Q}{T} = dS \quad (3.51)$$

Kemudian kita mengurangi $\delta Q / T_s$ dari kedua sisi Persamaan. (3.51) dan menerapkan Persamaan. (3.5) untuk mendapatkan.

$$\frac{pdV - \delta W}{T} + \frac{\delta Q}{T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) = dS - \frac{\delta Q}{T_s} > 0 \quad (3.52)$$

Suku pertama di sebelah kiri Persamaan. (3.52) disebabkan oleh proses pekerjaan yang tidak dapat diubah dan suku kedua di sebelah kiri adalah karena proses konduksi panas yang tidak dapat diubah antara sumber eksternal dan sistem. Istilah-istilah ini dapat dianggap [16, hlm. 95-95] sebagai mewakili produksi entropi selama proses ireversibel independen dan secara terpisah positif. Nilai positif dari suku pertama menyebabkan ketidaksamaan. $W = P_{ext} dV$ dimana P_{ext} adalah tekanan okum ibl yang murni mekanis pada persamaan (2.5). Ini berfungsi ketika $(P - P_{ext}) dV > 0$.

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad (3.53)$$

Dari yang sebelumnya mengikuti

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\delta S}{\delta U} \right) v : \frac{p}{T} = \left(\frac{\delta S}{\delta U} \right) u \quad (3.54)$$

Persamaan yang memberikan $1 / T$ dan p / T sebagai fungsi U dan V juga merupakan persamaan keadaan. Jika kita mengetahui fungsi-fungsi ini, Persamaan. (3.53) dapat diintegrasikan untuk memulihkan S (U, V). Kami juga memiliki relasi Maxwell $(\partial (1 / T) / \partial V)_U = \partial (p / T) / \partial U_V$. Karena entropi didalilkan sebagai fungsi energi internal yang meningkat secara monoton, energi internal juga merupakan fungsi dari entropi yang meningkat secara monoton. Transformasi terbalik antara S (U, V) dan U (S, V) adalah unik, dan salah satu dari bentuk fungsional ini dapat dipilih untuk memberikan representasi lengkap dari sistem termodinamika.9 Seseorang berbicara tentang representasi entropi S (U, V) atau representasi energi U (S, V). Salah satu persamaan ini dapat dianggap sebagai persamaan fundamental sistem dan berisi informasi lengkap tentang sistem. Untuk sistem yang lebih rumit

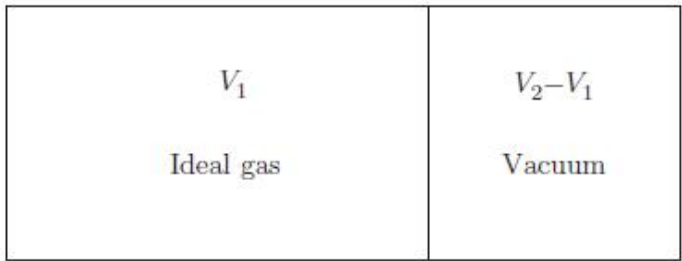
Contoh Soal 3.4 Untuk sistem termodinamika hipotetis, $T = (4 / A) (U / V)^{3/4}$ dan $p = 3U / V$, di mana A adalah konstanta. Temukan persamaan fundamental dalam representasi entropi. Solusi 3.4. menghitung Kami dengan mudah menghitung $1 / T = (A / 4) (V / U)^{3/4}$ dan $p / T = (3A / 4) (U / V)^{1/4}$ jadi Persamaan. (3.53) mengambil formulir

$$dS = (A / 4) (V / U)^{3/4} dU + (3A / 4) (U / V)^{1/4} dV, \quad (3.55)$$

yang terintegrasi menghasilkan $S = AU^{1/4}V^{3/4} / 4 + S_0$, di mana S_0 adalah konstanta.

Contoh Soal 3.5 Masalah ini menyangkut satu mol gas monatomik ideal yang memenuhi persamaan $pV = RT$, di mana p adalah tekanan, V adalah volume, T adalah suhu absolut, dan R adalah konstanta gas universal. Gas tersebut memiliki kapasitas kalor (per mol) pada volume konstan $C_V = (3/2) R$. Dalam keadaan awalnya, ia berada dalam kesetimbangan pada suhu T_1 dan volume V_1 di ruang kiri kotak, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3-2. Ruang kanan kotak, yang memiliki volume $V_2 - V_1$, awalnya dievakuasi. Kedua kamar tersebut dikelilingi oleh dinding luar yang kaku dan tidak bisa ditembus. Kamar-kamar awalnya dipisahkan oleh dinding interior yang kaku, tidak bisa ditembus, dan berinsulasi. Dalam berbagai kondisi yang dijelaskan di bawah ini, gas dibiarkan mengembang dan akhirnya mencapai kesetimbangan dalam total volume V_2 . Terapkan hukum pertama dan kedua termodinamika, definisi C_V , persamaan gas ideal, dan integrasi untuk menjawab pertanyaan berikut.

- (a) Misalkan, dengan cara apa pun, gas mengembang menjadi total volume V_2 dan mencapai kesetimbangan pada suhu T_2 . Berapakah perubahan, S , dalam entropi gas dari keadaan awal hingga akhirnya?
- (b) Seluruh sistem dipertahankan pada T_1 suhu konstan melalui kontak dengan reservoir panas. Gas dibiarkan mengembang melalui agen eksternal yang menggerakkan dinding yang memisahkan ruang-ruang dengan sangat lambat (sedemikian rupa sehingga gas praktis berada dalam kesetimbangan pada setiap tahap proses) hingga gas menempati seluruh volume V_2 . Apakah yang berubah, U , dalam energi internalnya? Berapa banyak pekerjaan eksternal, W , yang dilakukan sistem agen eksternal yang menggerakkan tembok? Berapa banyak panas, Q , yang ditambahkan ke sistem selama proses ini? Bandingkan Q dengan S yang relevan dan simpulkan apakah proses ini dapat dibatalkan atau tidak dapat diubah.



Gambar 3.2 Gas ideal monatomik pada suhu T_1 awalnya menempati ruang kiri kotak. Hak ruang kotak, yang memiliki volume $V_2 - V_1$, dievakuasi. Dinding interior yang memisahkan gas dari ruang yang dievakuasi kaku, tidak dapat ditembus dan terisolasi, tetapi dapat dipindahkan atau dipecah.

- (c) Seluruh sistem diisolasi dan dinding yang memisahkan ruang tiba-tiba pecah, memungkinkan gas untuk mengisi seluruh volume V_2 . Berapa banyak pekerjaan eksternal, W , yang dilakukan sistem? Berapakah temperatur akhir gas? Bandingkan Q dengan S yang relevan dan simpulkan apakah proses ini dapat dibatalkan atau tidak dapat diubah.
- (d) Seluruh sistem diisolasi. Gas dibiarkan mengembang melalui zat eksternal yang menggerakkan dinding internal yang memisahkan ruang-ruang dengan sangat lambat (sedemikian rupa sehingga gas praktis berada dalam kesetimbangan pada setiap tahap proses) sampai gas menempati seluruh volume V_2 . Berapakah suhu akhir, T_2 , dari gas? Bandingkan Q dengan S yang relevan dan simpulkan apakah proses ini dapat dibatalkan atau tidak dapat diubah.

Solusi 3.5.

(3) Karena S adalah fungsi keadaan, S hanya bergantung pada keadaan awal dan akhir sistem, terlepas dari bagaimana sistem beralih dari kondisi awal ke kondisi akhir. Kami mengganti hukum gas ideal dan persamaan $dU = C_V dT$ menjadi Persamaan. (3.53) untuk mendapatkan

$$dS = C_V/dT dT + R/dV dV, \quad (3.56)$$

$$\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1), \quad \text{one mole of ideal gas.} \quad (3.57)$$

(b). U bergantung hanya pada T untuk gas ideal, jadi $U = 0$. Jadi dari hukum pertama, $W = Q$. Karena Usaha bersifat quasistatic, $W = \int p dV$ dimana integral akan dilakukan sepanjang isothermal jalur $T = T_1$. Oleh karena itu kita dapat menggunakan $p = RT_1 / V$ dan mengambil konstanta RT_1 di luar integral untuk mendapatkan

$$Q = W = RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \quad (3.58)$$

$$\text{Since } T_2 = T_1 \text{ for this process, part (a) gives } \Delta S = R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \text{ so } \Delta S = \frac{Q}{T_1} \quad (3.59)$$

(Dan prosesnya dapat dibalik (seperti yang diharapkan untuk pekerjaan quasistatic). Perhatikan bahwa entropi peningkatan untuk proses yang dapat dibalik ini. Dalam hal ini, peningkatan entropi tidak secara otomatis menyiratkan tidak dapat diubah karena sistem tidak terisolasi. Demikian pula untuk sistem terisolasi reversible kontraksi, baik Q dan S sistem, dan entropi sistem menurun. Ini tidak melanggar Persamaan. (3.1) karena sistem tidak terisolasi.

c. $W = 0$ karena dinding luar kaku dan tidak sistem untuk melakukan pekerjaan mekanis padalingkungan sistem. Karena $Q = 0$, kita menyimpulkan dari hukum pertama bahwa $U = 0$. Karena U hanya bergantung pada T , kita memiliki $T_2 = T_1$. (Selama proses itu sendiri, yang akan kami lakukan lihat tidak dapat diubah, T paling baik tidak homogen dan mungkin tidak ditentukan.) Perubahan entropi, dari bagian (a), lagi-lagi $\Delta S = R \ln(V_2/V_1) > 0$. Oleh karena itu, karena $\delta Q = 0$ pada setiap tahap dari prosesnya,

$$\Delta S > \int \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (3.60)$$

sehingga prosesnya tidak dapat diubah seperti yang diharapkan.

(3) $Q = 0$ karena sistem diisolasi. Pekerjaan itu quasistatic jadi $\delta W = p dV$, dan sejak $\delta Q = 0$ pada setiap tahapan proses, sistem pertama memberikan $dU + p dV = 0$. Karena $dU = C_V dT$, ini menjadi $C_V dT + R dV/V = 0$. Pembagian oleh T (yang tidak konstan dalam proses ini) menghasilkan $C_V dT/T + R dV/V = 0$ yang terintegrasi untuk memberi

$$C_V \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1) = 0. \quad (3.61)$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

jadi prosesnya sistem ible dan sistem ible, seperti yang diharapkan untuk proses quasistatic ini dinding sistem ible. Melalui Persamaan. (2.27), suhu akhir dapat ditulis lebih ringkas sebagai $T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{2/3}$, sehingga suhu turun, seperti yang diharapkan, untuk sistem ible sistem ible ini ekspansi.

3.4.1 Panas Laten

Ketika suatu zat meleleh atau menguap, panas harus disuplai untuk memutuskan sebagian atau seluruhnya ikatan atom dan mengatur ulang struktur, dan karenanya untuk mengubah fasa ke keadaan yang lebih tidak teratur, yang akan kita lihat nanti adalah keadaan yang lebih tinggi entropi. Proses peleburan dan penguapan umumnya dilakukan pada tekanan konstan, misalnya tekanan atmosfer. Panas

yang dibutuhkan untuk mengubah fase secara reversibel pada tekanan dan suhu konstan dikenal sebagai panas laten. Panas harus disediakan saat padatan meleleh menjadi cair (panas leleh); jumlah yang sama diberikan ketika cairan membeku menjadi padat (panas fusi laten). Ketika cairan menjadi gas, perlu untuk memasok panas (panas penguapan); ketika gas mengembun menjadi cairan, jumlah panas yang sama dilepaskan (panas laten kondensasi). Ini umumnya dilaporkan sebagai jumlah positif, biasanya per mol atau per satuan massa.

Pertimbangkan, sebagai contoh, pencairan es, yang terjadi pada tekanan atmosfer pada suhu $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$. Saat kita menyuplai panas ke es dingin, ia dihangatkan dari bawah titik lelehnya ke $273,15\text{ K}$ di mana pelelehan terjadi dan air mulai terbentuk. Saat panas terus disuplai, campuran es-air tetap pada $273,15\text{ K}$ hingga semua es mencair. Ini membutuhkan 80 kalori panas per gram es, panas fusi laten. Pemanasan lebih lanjut menyebabkan suhu air naik. Proses seperti ini, yang berlangsung pada tekanan konstan, dapat dianalisis dengan mudah dalam istilah entalpi, $H = U + pV$ yang sebelumnya diperkenalkan sehubungan dengan hukum pertama (lihat Bagian 2.5). Kita melihat bahwa $dH = dU + pdV + Vdp$ yang dilihat dari Persamaan

$$dH = T dS + V dp. \tag{3.62}$$

$$dH = C_p dT, \tag{3.63}$$

dimana C_p adalah kapasitas panas pada tekanan konstan. Persamaan (3.63) berlaku jika tidak ada perubahan fasa, misalkan untuk $T_I \leq T$, di mana T_I adalah suhu awal es, T_M adalah titik leleh dan T_W adalah suhu akhir es. air. Pada $T = T_M$, H meningkat sebesar H_M , kalor laten fusi. Oleh karena itu, perubahan total pada H adalah

$$\Delta H = \int_{T_I}^{T_M} C_p(\text{ice}) dT + \Delta H_M + \int_{T_M}^{T_W} C_p(\text{water}) dT. \tag{3.64}$$

H sebagai fungsi dari T ditunjukkan pada Gambar 3–3a. Secara formal, kapasitas panas efektif pada titik leleh dapat direpresentasikan sebagai fungsi delta (turunan formal dari fungsi langkah) seperti yang ditunjukkan pada Contoh Soal 2.4. Dengan menggabungkan Persamaan. (3.62) dengan Persamaan. (3.63) pada tekanan konstan, kami dapatkan

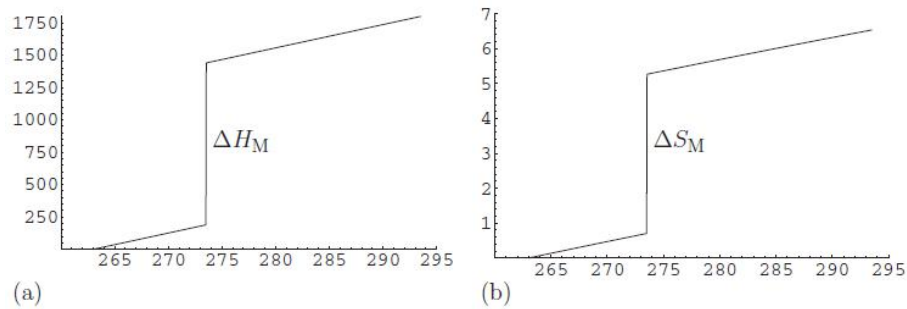
$$dS = C_p \frac{dT}{T}, \tag{3.65}$$

yang dapat diintegrasikan untuk menemukan perubahan entropi yang terjadi sebelum peleburan dan setelah peleburan. Selama peleburan itu sendiri, kami mengintegrasikan Persamaan. (3.62) pada p konstan untuk mendapatkan $\Delta S_M = \Delta H_M / T_M$, yang disebut entropi fusi. Oleh karena itu, perubahan total entropi diberikan oleh

$$\Delta S = \int_{T_I}^{T_M} \frac{C_p(\text{ice})}{T} dT + \frac{\Delta H_M}{T_M} + \int_{T_M}^{T_W} \frac{C_p(\text{water})}{T} dT. \tag{3.66}$$

ΔS sebagai fungsi dari T ditunjukkan pada Gambar 3–3b. Jika kisaran suhu tidak besar, C_p (es) dan C_p (air) dapat dipertimbangkan praktis independen dari T , jadi kami memiliki penyederhanaan

$$\Delta H = C_p(\text{ice})(T_M - T_I) + \Delta H_M + C_p(\text{water})(T_W - T_M) \tag{3.67}$$



Gambar 3–3 (a) Perubahan entalpi H dalam kal / mol dan (b) perubahan entropi S dalam kal / (mol K) sebagai fungsi suhu T dalam K untuk mencairkan es. Kelengkungan logaritma di S tidak terlihat pada skala ini. Lompatan itu terkait oleh $H_M = T_M S_M$. (a) Entalpi H versus T dan (b) Entropi S versus T

$$\Delta S \approx C_p(\text{ice}) \ln T_M/T_I + \Delta H_M/T_M + C_p(\text{water}) \ln T_W/T_M. \quad (3.68)$$

Untuk mendapatkan gambaran tentang besaran yang terlibat, kita perkirakan $C_p(\text{es}) \approx C_p(\text{air}) \approx 1 \text{ kal / g K}$, ambil $T_I = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ dan $T_W = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Kemudian untuk setiap mol H_2O (18 g / mol) kita punya

$$\Delta H = \frac{(189 + 1440 + 351)\text{cal}}{\text{mol}} = 1980 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad (3.69)$$

Dan

$$\Delta S = (0.67 + 5.27 + 1.27) \text{ cal/K mol} = 7.21 \text{ cal/K mol}. \quad (3.70)$$

Untuk banyak zat monatomik, $S_M = H_M / T_M \sim R \approx 2 \text{ cal / K mol}$, aturan empiris dikenal sebagai aturan Richard. Untuk es, entropi fusi jauh lebih besar (5,27 kal / K mol) karena kompleksitas molekul H_2O . Untuk penguapan, aturan empiris serupa dikenal sebagai aturan Trouton mengarah ke estimasi $S_V = H_V / T_V \sim 10.5R \approx 21 \text{ cal / K mol}$, dibandingkan dengan 26 kal / K mol untuk air. Fakta bahwa entropi penguapan lebih besar daripada entropi fusi adalah karena pada dasarnya semua ikatan atom harus diputuskan penguapan dan karena perubahan volume yang besar dari cair ke gas.

3.5 Interpretasi Statistik dari Entropy

Entropi S memasuki termodinamika klasik sebagai fungsi keadaan misterius yang perubahan dapat dihitung dari Persamaan. (3.33). Tidak seperti variabel negara lain seperti internal energi U atau tekanan p, tidak memiliki akar dalam mekanika klasik. Keberadaannya terkait fakta bahwa suhu absolut T dianggap dalam termodinamika sebagai keadaan variabel, dan entropi S ternyata menjadi variabel konjugasi. 11 Lebih teliti pemahaman tentang entropi membutuhkan analisis statistik. Nanti kita akan membahas entropi di konteks postulat formal yang mendasari mekanika statistik. Untuk saat ini, kami memberikan interpretasi statistik singkat berdasarkan beberapa ide sederhana.

3.5.1 Hubungan Entropi dengan Microstates

Untuk memahami entropi, kita harus menghargai bahwa untuk setiap keadaan makro suatu sistem, yang sesuai dengan energi tetap dan parameter ekstensif lainnya, ada sejumlah microstates yang kompatibel, dan sistem dapat berada di salah satu dari mereka. 12 Faktanya, itu bisa maju melalui sejumlah negara mikro yang kompatibel seiring berjalannya waktu. Jika kita berasumsi demikian probabilitas suatu keadaan mikro tertentu adalah 1 / , masuk akal untuk mendalilkan bahwa entropi tersebut adalah fungsi dari jumlah keadaan mikro, yaitu

$$S = f(\Omega) \quad (3.71)$$

Untuk sistem yang terisolasi, proses alami adalah proses yang sesuai dengan peningkatan S. Selain itu, S didefinisikan sebagai peningkatan fungsi energi dalam dan kita berharap jumlah keadaan mikro yang kompatibel meningkat dengan energy mengantisipasi bahwa $f(\Omega)$ akan menjadi fungsi yang meningkat secara monoton dari Ω , yang ternyata menjadi kasusnya.

Persamaan (3.71) diterima, bentuk fungsi $f(\Omega)$ dapat ditentukan dengan mempertimbangkan sistem komposit terisolasi yang terdiri dari dua subsistem yang memiliki entropi S_1 dan S_2 . Karena S diasumsikan aditif untuk sistem komposit, kita punya

$$S = S_1 + S_2 \quad (3.72)$$

Jika jumlah mikrostata untuk S_1 adalah Ω_1 dan untuk S_2 adalah Ω_2 maka untuk sistem total S jumlah keadaan mikro adalah $\Omega_1\Omega_2$. Oleh karena itu, Persamaan. (3.72) dapat ditulis

$$f(\Omega_1\Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \quad (3.73)$$

Dalam Persamaan. (3.73), pertama-tama kita set $\Omega_2 = 1$ untuk mendapatkan

$$f(\Omega_1) = f(\Omega_1) + f(1) \quad (3.74)$$

dari mana kita menyimpulkan bahwa $f(1) = 0$. Kemudian kita menurunkan Persamaan. (3.73) sebagian dengan menggunakan Ω_2 untuk mendapatkan (prima menunjukkan turunan sehubungan dengan argumen)

$$\Omega_1 f'(\Omega_1\Omega_2) = f'(\Omega_2) \quad (3.75)$$

dan menggunakan lagi $\Omega_2 = 1$ untuk mendapatkan

$$f'(\Omega_1) = \frac{k}{\Omega_1} \quad (3.76)$$

dimana $k = f'(1)$ adalah konstanta. Kami kemudian mengintegrasikan Persamaan. (3.76) untuk mendapatkan $f(\Omega_1) = k \ln \Omega_1 + C$. dimana C adalah konstanta. Karena $f(1) = 0$, kita menyimpulkan bahwa $C = 0$. Oleh karena itu, kembali ke kita notasi umum, kami punya

$$s = k \ln \Omega \quad (3.77)$$

Agar S menjadi fungsi yang meningkat secara monoton, kita harus memilih $k > 0$.

Untuk sistem terisolasi, Persamaan. (3.77) adalah persamaan fundamental yang menghubungkan entropi dengan konsep mekanis statistik. Ini menyatakan bahwa entropi sebanding dengan logaritma dari jumlah keadaan mikro yang kompatibel dengan keadaan makro tertentu. Konstanta dari proporsionalitas k tergantung pada satuan yang digunakan untuk mengukur S . Agar sesuai dengan klasik termodinamika, kita perlu memilih $k = k_B$ yang dikenal sebagai konstanta Boltzmann:

$$k_B = 1.381 \times 10^{-16} \text{ erg/K} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 3.301 \times 10^{-24} \text{ cal/K} \quad (3.78)$$

Ini terkait dengan konstanta gas $R = N_A k_B$ di mana $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ adalah bilangan Avogadro (juga dikenal sebagai Loschmidt-Zahl dalam literatur Jerman). Karenanya.

$$R = 8.314 \times 10^{-7} \text{ erg/(molK)} = 8.314 \text{ J/molK} = 1.987 \text{ cal/molK} \quad (3.79)$$

Untuk pembenaran Persamaan yang lebih lanjut dari persamaan. (3.77) dalam konteks teori informasi dan ensemble mikrokanonis, lihat Bab 15, khususnya Persamaan. (15.14), dan Bab 16.

Hukum Ketiga Termodinamika

Hukum ketiga termodinamika adalah yang terbaru dari tiga hukum termodinamika yang akan dikembangkan. Ini memastikan bahwa entropi tetap terdefinisi dengan baik pada suhu nol mutlak dan memungkinkan seseorang untuk menentukan nol entropi yang konsisten dengan mekanika statistik. Ini menghindari harus berurusan dengan perbedaan entropi; sebaliknya, kita dapat menangani entropi sebagai besaran absolut, analog dengan suhu absolut tetapi tidak seperti energi.

4.1 Pernyataan Hukum Ketiga

Entropi S sistem termodinamika dalam kesetimbangan internal mendekati konstanta universal S_0 , tidak bergantung pada fasa, karena suhu absolut T cenderung nol. Atau, dapat dikatakan bahwa $S \rightarrow S_0$ dalam keadaan di mana kuantitas $(\partial U / \partial S)_{\{ext\}} \rightarrow 0$, di mana $\{ext\}$ adalah anggota yang tersisa dari satu set lengkap variabel ekstensif. Dengan konvensi, dan sesuai dengan mekanika statistik, nilai konstanta universal $S \rightarrow S_0$ ini dianggap nol. Karena entropi adalah fungsi suhu yang meningkat secara monoton, konvensi ini menghasilkan entropi sebagai besaran positif.

4.1.1 Pembahasan Hukum Ketiga

Menurut mekanika statistik, seperti yang dimotivasi oleh Persamaan. (3.77), entropi sistem terisolasi diberikan oleh

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (4.1)$$

dengan k_B adalah konstanta Boltzmann dan merupakan jumlah keadaan mikro yang sesuai dengan keadaan makro tertentu. Jika pada nol mutlak hanya keadaan dasar unik dari sistem yang ditempati, maka $\Omega = 1$ dan $S = 0$. Mungkin keadaan dasar bisa merosot, dalam hal ini $\Omega \neq 1$ bahkan pada $T = 0$. Tetapi degenerasi ini harus sangat besar untuk membuat perbedaan yang signifikan dalam entropi sistem makroskopik pada $T = 0$. Memang, untuk mendapatkan kontribusi $S = 10^{10} R = 10^{-10} k_B \mathcal{N}_A$ untuk satu mol pada nol mutlak akan membutuhkan degenerasi keadaan dasar Ω_0 untuk memenuhi $10^{-10} \mathcal{N}_A = \ln \Omega_0 = \ln 0$, di mana \mathcal{N}_A adalah bilangan Avogadro. Ini hasil $\Omega_0 \sim e^{6 \times 10^{13}} \sim e^{2.6 \times 10^{13}}$. Tetapi kemerosotan yang begitu besar bertentangan dengan pengalaman. Ketika keadaan dasar sistem kuantum didekati (sebagai $T \rightarrow 0$), jumlah status kuantum yang dapat diakses berkurang cukup cepat dan tidak lagi dalam urutan eksponensial, meskipun masih ada keadaan dasar dengan degenerasi yang jauh lebih kecil. Sebuah diskusi yang mencerahkan tentang poin ini telah disajikan oleh Benjamin Widom [17, bab 5].

"Hukum" ketiga adalah perpanjangan dari Max Planck [15, hal. 273] dari apa yang disebut postulat Nernst [2, hal. 277] yang dibuat dalam upaya untuk membenarkan aturan empiris Thomsen dan Berthelot untuk reaksi kimia yang berlangsung pada suhu dan tekanan konstan. Nernst menduga bahwa aturan empirisnya untuk kesetimbangan, yang ekuivalen dengan meminimalkan perubahan entalpi ΔH reaksi, akan sesuai dengan kriteria termodinamika yang tepat yang diperoleh dengan meminimalkan perubahan yang tepat dalam energi bebas reaksi, asalkan entropi berubah ΔS cenderung nol sebagai

$T \rightarrow 0$. Hal ini dapat diartikan bahwa entropi S itu sendiri cenderung konstan, tidak tergantung pada sejauh mana reaksi, sebagai $T \rightarrow 0$. Untuk memudahkan, Planck menetapkan konstanta entropi ini ke nol, yang sesuai dengan konvensi yang digunakan untuk mendefinisikan entropi dalam mekanika statistik. Callen [2, hal. 30] menyatakan hukum ketiga sebagai postulat independen, yaitu bahwa $S = 0$ dalam keadaan di mana $\partial U / \partial S = 0$ (yang benar pada nol mutlak menurut definisi suhu termodinamika). Dari sudut pandang termodinamika klasik, seseorang dapat menghadapi perbedaan entropi dan tidak perlu mengadopsi keadaan entropi nol; namun, melakukan hal itu mengarah pada kesederhanaan dan membangun jembatan yang kuat menuju mekanika statistik.

4.2 Implikasi Hukum Ketiga

Hukum ketiga memiliki implikasi tertentu mengenai kapasitas panas dan sifat material lainnya sebagai $T \rightarrow 0$. Dari Persamaan. (3.47) dengan $dV = 0$, diperoleh $C_v dT = T dS$ dimana C_v adalah kapasitas kalor pada volume konstan. Perubahan entropi pada volume konstan dari satu suhu ke suhu lainnya diberikan oleh $\int C_v / T dT$. Jadi

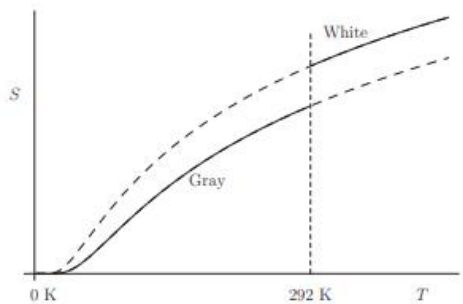
$$S(T_1, V) = \int_0^{T_1} \frac{C_v(T, V)}{T} dT. \tag{4.2}$$

Agar integral ini menyatu, C_v harus bergantung pada T sedemikian rupa sehingga $C_v \rightarrow 0$ sebagai $T \rightarrow 0$. Ingatlah bahwa C_v dianggap sebagai konstanta untuk gas ideal; jelas bahwa gas ideal menjadi tidak mungkin seperti $T \rightarrow 0$. Untuk mengisolasi padatan, ditemukan baik secara teoritis maupun eksperimental bahwa $C_v \propto T^3$ sebagai $T \rightarrow 0$. Untuk logam, elektron yang hampir bebas berkontribusi pada kapasitas panas dan $C_v \propto T$ sebagai $T \rightarrow 0$. Pertimbangan serupa berlaku untuk kapasitas panas pada tekanan konstan. Dari Persamaan. (3.62) dengan $dp = 0$, diperoleh $C_p dT = T dS$, di mana C_p adalah kapasitas panas pada tekanan konstan. Jadi

$$S(T_1, p) = \int_0^{T_1} \frac{C_p(T, p)}{T} dT. \tag{4.3}$$

dan perlu untuk $C_p \rightarrow 0$ sebagai $T \rightarrow 0$.

Verifikasi eksperimental yang menarik dari hukum ketiga telah dibahas oleh Fermi [1, hal. 146]. Pada suhu di bawah $T_0 = 292$ K, timah abu-abu (α , kubik berlian) adalah bentuk stabil dan di atas suhu tersebut, timah putih (β , tetragonal) stabil. Ini adalah bentuk alotropik timah murni. Namun, ternyata timah putih dapat eksis (dalam kesetimbangan internal) di bawah 292 K, meskipun tidak stabil sehubungan dengan transformasi menjadi timah abu-abu.



Gambar 4–1 Entropi S dari timah abu-abu dan putih sebagai fungsi suhu absolut T . Di bawah $T_0 = 292$ K, timah abu-abu stabil dan di atas suhu ini timah putih stabil. Kurva penuh menunjukkan fase stabil dan kurva putus-putus menunjukkan fase tidak stabil. Timah putih dapat didinginkan di bawah T_0 sehingga kapasitas panasnya dapat diukur dan entropinya dapat dihitung. Lonjakan entropi pada T_0 antara timah abu-abu dan timah putih disebabkan oleh panas laten transformasi.

Juga dimungkinkan untuk mengukur kapasitas panas dari kedua bentuk timah hingga suhu yang sangat rendah. Oleh karena itu, seseorang dapat mengevaluasi entropi timah putih pada 292 K dengan dua cara yang berbeda, yang pertama dengan mengintegrasikan kapasitas panasnya dari nol mutlak dan yang kedua dengan mengintegrasikan kapasitas panas timah abu-abu dari nol mutlak dan kemudian menambahkan entropi yang terkait dengan transformasi ke timah putih pada suhu 292 K. Lihat Gambar 4–1 untuk ilustrasi grafik. Jadi (dengan subskrip g dan w untuk abu-abu dan putih), kita dapatkan

$$S_w(292 \text{ K}) = \int_0^{292 \text{ K}} \frac{C_w(T)}{T} dT = 12.30 \text{ kal/mol K}, \quad (4.4)$$

dan

$$S_g(292 \text{ K}) = \int_0^{292 \text{ K}} \frac{C_g(T)}{T} dT = 10.53 \text{ kal/mol K}. \quad (4.5)$$

Kalor transformasi dari timah abu-abu menjadi timah putih adalah $\Delta H_{g \rightarrow w} = 535 \text{ kal/mol}$ sehingga entropi transformasi adalah $\Delta S_{g \rightarrow w} = \Delta H_{g \rightarrow w}/T_0 = 535/292 = 1.83 \text{ kal/mol K}$. Menambahkan ini ke hasil Persamaan. (4.5) memberikan 12.30 kal/mol K , sesuai dengan Persamaan. (4.4).

Hukum ketiga juga dapat menjelaskan perilaku koefisien muai panas, α , dan kompresibilitas, κ_T , sebagai $T \rightarrow 0$. Karena $S \rightarrow 0$ sebagai $T \rightarrow 0$ tidak bergantung pada V atau p , maka

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T=0} = 0; \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T=0} = 0. \quad (4.6)$$

Melalui relasi Maxwell (lihat Persamaan (5.90)), dapat ditunjukkan bahwa

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha, \quad (4.7)$$

dengan α adalah koefisien muai panas isobarik. Memang, telah diverifikasi secara eksperimental bahwa $\alpha \rightarrow 0$ sebagai $T \rightarrow 0$. Melalui relasi Maxwell lainnya (lihat Persamaan (5.86))

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \alpha/\kappa_T, \quad (4.8)$$

di mana κ_T adalah koefisien kompresibilitas isothermal. Jadi, κ_T harus tetap bukan nol sebagai $T \rightarrow 0$ atau pergi ke nol lebih lambat dari α .

Lihat Lupis [5, hlm. 21-23] untuk diskusi lebih lanjut tentang verifikasi eksperimental hukum ketiga serta diskusi tentang beberapa konsekuensi lainnya, terutama konsekuensi yang berkaitan dengan reaksi kimia. Lihat Fermi [1, hal. 150] untuk diskusi yang sangat baik tentang entropi uap merkuri.

Sistem Terbuka

Sampai saat ini kita telah berurusan dengan sistem termodinamika tertutup secara kimiawi dimana tidak ada pertukaran komponen kimiawi dengan lingkungan. Sistem kimiawi tertutup tersebut dapat menerima panas Q dari lingkungan dan melakukan pekerjaan W pada lingkungannya. Perubahannya dalam energi internal diberikan oleh $\Delta U = Q - W$, yang untuk perubahan yang sangat kecil adalah $dU = \delta Q - \delta W$. Untuk perubahan reversibel dalam sistem isotropik sederhana, kerja (quasistatic) adalah $\delta W = p dV$, di mana p adalah tekanan dan V adalah volume. Panas yang diterima dalam perubahan bolak-balik adalah $\delta Q = T dS$, di mana T adalah suhu absolut dan S adalah entropi. Jika bilangan mol setiap komponen kimia konstan (tanpa reaksi kimia), gabungan hukum pertama dan kedua (lihat Bab 3)

$$dU = T dS - p dV. \quad (5.1)$$

Sistem terbuka dapat menukar komponen kimia dengan lingkungannya. Akibatnya jumlah mol setiap komponen kimia, N_i , untuk $i = 1, 2, \dots, \kappa$, adalah variabel. Ini membutuhkan beberapa modifikasi. Hukum pertama harus diubah agar bisa dibaca

$$\Delta U = Q - W + E_{ch}, \quad (5.2)$$

dimana E_{ch} adalah energi (kadang-kadang disebut panas kimia) yang ditambahkan ke sistem ketika komponen kimia dipertukarkan dengan lingkungannya. Selain itu, U sekarang menjadi fungsi dari S , T dan semua N_i , jadi diperlukan suku tambahan dalam Persamaan. (5.1). Ini juga menentukan tahapan untuk perubahan N_i karena reaksi kimia di dalam sistem, yang bahkan dapat terjadi untuk sistem tertutup secara kimia dengan $E_{ch} = 0$. Pertama-tama kita akan memperlakukan sistem terbuka yang memiliki komponen tunggal dan kemudian melanjutkan untuk menangani multikomponen sistem.

5.1 Sistem Terbuka Komponen Tunggal

Jika sistem isotropik tertutup kimia sederhana yang dibahas di atas hanya memiliki satu komponen kimia dan sekarang terbuka untuk memungkinkan pertukaran komponen itu dengan lingkungan, U harus dianggap sebagai fungsi dari S , V , dan N , jumlah mol1 komponen itu. Kemudian diferensial energi internal menjadi

$$dU = T dS - p dV + \mu dN, \quad (5.3)$$

dimana sekarang

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}; -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}; \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}. \quad (5.4)$$

Kuantitas μ , yang awalnya diperkenalkan oleh Gibbs [3], disebut potensial kimia, dengan analogi dengan potensial termal T . Kita akan lihat nanti bahwa μ dapat dinyatakan sebagai fungsi dari hanya p dan T . Ini adalah energi internal per mol komponen yang ditambahkan secara reversibel ke sistem pada konstanta S dan V . Namun demikian, Persamaan. (5.3) adalah hubungan antara fungsi keadaan dan selalu berlaku untuk perubahan sangat kecil dalam bidang keadaan kesetimbangan.

5.1.1 Gas Ideal

Potensi kimia dari gas ideal monokomponen dapat dituliskan dalam bentuk

$$\mu(T,p) = \mu^*(T) + RT \ln p = \ln \frac{p}{p^*(T)}, \quad (5.5)$$

di mana $p^*(T)$ adalah fungsi dari temperatur dengan dimensi tekanan. Dalam notasi standar tetapi menyederhanakan ini, $\mu^*(T)$ adalah fungsi suhu saja tetapi tidak memiliki dimensi energi. Ini dapat diperbaiki dengan menulis $\mu^*(T) + RT \ln p = \mu^*(T) + RT \ln p_0 + RT \ln p/p_0$, di mana p_0 adalah tekanan referensi, biasanya dianggap satu atmosfer. Maka besaran $\mu^0(T,p_0) = \mu^*(T) + RT \ln p_0$ adalah potensial kimia dari gas ideal ini pada p_0 dan kita dapat menuliskan Persamaan. (5.5) dalam bentuk

$$\mu(T,p) = \mu^0(T,p_0) + RT \ln p/p_0. \quad (5.6)$$

Selain itu, jika p_0 sama dengan satu atmosfer, ini sering dihilangkan dari rumus dengan pemahaman bahwa semua tekanan dinyatakan dalam atmosfer. Dalam hal ini istilah $RT \ln p_0 = 0$, jadi secara numerik $\mu^*(T) = \mu^0(T,p_0)$, meskipun dimensinya tidak sesuai. Kami menghindari jalan pintas ini demi kejelasan, sehingga tekanan dapat diukur dalam satuan apa pun. Padahal masing-masing istilah di sebelah kanan Persamaan. (5.6) bergantung pada p_0 , jumlahnya tidak bergantung pada p_0 . Bahkan untuk gas nyata, cairan, atau padatan, $\mu(T,p)$ harus tidak bergantung pada tekanan referensi seperti p_0 .

Contoh Soal 5.1. Untuk N mol gas ideal, persamaan keadaan Persamaan. (2.12) mengambil bentuk $pV = NRT$. Tunjukkan bahwa potensial kimianya dapat dinyatakan sebagai fungsi dari hanya konsentrasi $c = N/V$ dan suhunya. Pada suhu standar $T_0 = 25^\circ\text{C}$ dan tekanan satu atmosfer standar ($1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$), volume satu mol gas ideal adalah 22,4 l. Jika satu mol gas tetap pada suhu T_0 tetapi dikompresi sehingga hanya menempati 2 l, berapa perubahan potensial kimianya dibandingkan dengan suhu dan tekanan standar?

Solusi 5.1. Kami mengganti $p = cRT$ menjadi Persamaan. (5.5) untuk mendapatkan

$$\mu = \mu^*(T) + RT \ln cRT = \mu^*(T) + RT \ln RT + RT \ln c. \quad (5.7)$$

Perubahan potensial kimia pada temperatur T_0 adalah $\Delta\mu = RT_0 \ln c/c_0 = RT_0 \ln (22.4/2) = 2.416RT_0$. Kita memiliki $T_0 = 25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$, jadi $RT_0 = 2479 \text{ J}$ dan $\Delta\mu = 5868 \text{ J}$. Alternatifnya, kita bisa mengevaluasi tekanan baru, yang akan menjadi atmosfer $p = 11,2$, dan menggunakan Persamaan. (5.6) untuk mendapatkan jawaban yang sama. Pada suhu tertentu, kita melihat bahwa potensial kimia dari gas ideal hanyalah ukuran konsentrasi, atau tekanan, pada skala logaritmik.

Contoh Soal 5.2. Menurut mekanika statistik, potensial kimia per atom dari gas monatomik yang memiliki massa atom m diberikan oleh $k_B T \ln [n/n_Q(T)]$, dengan k_B adalah konstanta Boltzmann, n adalah jumlah atom per satuan volume, dan $n_Q(T)$ adalah konsentrasi kuantum yang diberikan oleh $n_Q(T) = (mk_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$, di mana $\hbar = h/2\pi$ dan h adalah konstanta Planck. Hasil ini didasarkan pada kesepakatan untuk nol energi yang digunakan untuk menyimpulkan status kuantum dari sebuah partikel bebas; lihat Bagian 19.3.1 untuk detailnya. Temukan ekspresi eksplisit untuk $p^*(T)$ dan $\mu^*(T)$ di Persamaan. (5.5).

Solusi 5.2. Untuk mendapatkan potensial kimia per mol, kita cukup mengalikan potensial kimia yang diberikan per atom dengan bilangan Avogadro \mathcal{N}_A dan mengingat bahwa $\mathcal{N}_A k_B = R$. Hukum gas ideal juga dapat diubah untuk mendapatkan $p = nk_B T$. Karena itu,

$$\mu = RT \ln \frac{p}{n_Q(T)k_B T} \quad (5.8)$$

dari mana kami mengidentifikasi

$$p^*(T) = n_Q(T)k_B T = (m k_B T / 2\pi h^2)^{3/2} k_B T. \quad (5.9)$$

Tentu saja $\mu^*(T) = -RT \ln p^*(T)$. Secara formal, evaluasi numerik $\mu^*(T)$ melibatkan pengambilan logaritma suatu besaran dengan dimensi tekanan, tetapi satuan di mana tekanan dinyatakan akan dibatalkan ketika μ dievaluasi, seperti yang diilustrasikan oleh Persamaan. (5.8).

5.2 Sistem Terbuka Multikomponen

Generalisasi Persamaan (5.3) untuk membuka sistem multikomponen sangatlah mudah. U sekarang bergantung pada himpunan variabel $S, V, N_1, N_2, \dots, N_\kappa$ untuk sistem komponen kimia κ . Kemudian

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (5.10)$$

Dimana

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{N_i\}}; \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{N_i\}}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V, S, \{N'_{i'}\}} \quad (5.11)$$

Di sini, $\{N_i\}$ adalah singkatan dari seluruh himpunan $N_1, N_2, \dots, N_\kappa$, dan $\{N'_{i'}\}$ untuk himpunan yang sama tetapi dengan N_i dieliminasi. Karena notasi ini merepotkan, kami akan sering menghilangkan subskrip ini, tetapi harus selalu diingat untuk menghindari kebingungan. Persamaan (5.11) mendefinisikan $\kappa + 2$ sebagai variabel intensif (p, T , dan κ potensial kimia, satu untuk setiap komponen kimia), meskipun kita akan melihat bahwa hanya $\kappa + 1$ yang tidak bergantung (lihat Persamaan (5.45)). Seseorang mengatakan bahwa sistem termodinamika semacam itu memiliki $\kappa + 1$ derajat kebebasan. Derajat kebebasan termodinamika ini tidak boleh disamakan dengan jumlah derajat kebebasan (biasanya urutan 10^{23}) dari sistem mikroskopis yang mendasarinya. Persamaan (5.11) berlaku untuk semua perubahan sangat kecil dari S, V , dan $\{N_i\}$ yang mana dalam bidang keadaan kesetimbangan dan perubahan ini dapat dibalik.

5.2.1 Hubungan Maxwell untuk Sistem Terbuka

Secara umum, relasi Maxwell diperoleh dengan menyamakan turunan kedua campuran dari fungsi dua variabel atau lebih. Misalkan kita memiliki beberapa fungsi f dari tiga variabel, x, y , dan z . Kemudian

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{z,x} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} dz \quad (5.12)$$

³ Hubungan ini benar jika turunannya ada dan kontinu, yang akan kita asumsikan sebagai kasus fungsi termodinamika.

Dan ³

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y}; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} \quad (5.13)$$

Persamaan (5.12) dan (5.13) dapat diperluas ke sejumlah variabel dependen. Jika kita menerapkan Persamaan (5.13) untuk dua anggota pertama Persamaan (5.10), kita dapatkan

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, \{N_i\}} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, \{N_i\}}$$

Karena semua N_i tetap konstan dalam Persamaan (5.14), itu juga berlaku (5.14)

untuk sistem kimiawi tertutup di mana tidak ada reaksi kimia. Untuk sistem terbuka, kami memiliki hubungan Maxwell tambahan seperti

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_i}\right)_{S, V, \{N'_i\}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{V, \{N_i\}},$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{S, V, \{N'_i\}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S, \{N_i\}},$$

dan untuk $i \neq j$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{S, V, \{N'_{jj}\}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i}\right)_{S, V, \{N'_i\}}. \quad (5.17)$$

Untuk sistem yang memiliki komponen kimia κ , jumlah relasi Maxwell ini adalah $(\kappa + 2)(\kappa + 1) / 2$.

Relasi Maxwell tambahan dapat diperoleh dengan menyelesaikan Persamaan (5.10) untuk diferensial variabel lain, misalnya,

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad (5.18)$$

Kemudian

$$\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial V}\right)_{U, \{N_i\}} = \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial U}\right)_{V, \{N_i\}}, \quad (5.19)$$

$$\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial N_i}\right)_{U, V, \{N_i\}} = -\left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial U}\right)_{V, \{N_i\}}, \quad (5.20)$$

$$\left(\frac{\partial(p/T)}{\partial N_i}\right)_{U, V, \{N'_i\}} = -\left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial V}\right)_{U, \{N_i\}}, \quad (5.21)$$

dan untuk $i \neq j$

$$\left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial N_j}\right)_{U, V, \{N'_{jj}\}} = \left(\frac{\partial(\mu_j/T)}{\partial N_i}\right)_{U, V, \{N'_i\}}. \quad (5.22)$$

Relasi Maxwell dapat digunakan untuk menyederhanakan ekspresi termodinamika dan juga untuk mendapatkan rumus untuk besaran yang diinginkan dalam hal besaran yang dapat diukur secara eksperimental.

Contoh: hubungan C_p ke C_v : Hasil yang berguna dari hubungan Maxwell adalah rumus umum (sebelumnya dikutip dalam Persamaan (2.16) tanpa bukti) yang menghubungkan kapasitas panas pada tekanan konstan C_p dengan volume konstan, C_v . Di sini, kita berurusan dengan sistem kimiawi tertutup dengan tidak adanya reaksi kimia, jadi kita menghilangkan subskrip $\{N_i\}$ demi kesederhanaan. Dari definisi $C_v = (\delta Q/dT)_T$ dan $C_p = (\delta Q/dT)_P$ dan $\delta Q = dU + p dV$ untuk pekerjaan quasistatic, kita punya

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \text{ dan} \quad (5.23)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (5.24)$$

Karena itu,

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (5.25)$$

Untuk mendapatkan turunan $(\partial U/\partial V)_T$, kita menggunakan fakta bahwa entropi adalah fungsi dari keadaan dengan diferensial

$$(5.26)$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV,$$

dimana kita sekarang menganggap S sebagai fungsi dari T dan V. Oleh karena itu

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] \right\}_V, \quad (5.27)$$

yang menjadi

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (5.28)$$

Setelah pembatalan turunan parsial campuran, Persamaan (5.28) menghasilkan⁴

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (5.29)$$

yang dapat diganti menjadi Persamaan (5.25) untuk memberi

$$C_P = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (5.30)$$

Akhirnya, kami menggunakan relasi⁵

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1 \quad (5.31)$$

untuk menghilangkan $(\partial p / \partial T)_V$. Maka definisi koefisien muai $\alpha: = (1/V)(\partial V / \partial T)_P$ dan kompresibilitas $\kappa_T: = - (1/V) (\partial V / \partial p)_T$ mengarah ke

$$C_P = C_V + \frac{TV \alpha^2}{\kappa_T} \quad (5.32)$$

yang sama dengan Persamaan (2.16). Kompresibilitas isothermal κ_T selalu positif sedangkan koefisien muai panas α biasanya positif tetapi bisa negatif atau bahkan nol, seperti untuk air di dekat 4°C. Sejak Persamaan (5.32) bergantung pada α^2 , kita melihat bahwa $C_P - C_V \geq 0$. Untuk gas, C_P bisa jauh lebih besar dari C_V tetapi untuk fasa terkondensasi perbedaannya relatif kecil.

Contoh: hubungan C_P ke C_V , metode alternatif: Untuk perubahan reversibel kita punya $\delta Q = T dS$, jadi kita bisa menulis

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \text{ dan} \quad (5.33)$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (5.34)$$

⁴ Ini disebut persamaan Helmholtz dan kadang ditulis $(\partial U / \partial V)_T = T^2 (\partial (p/T) / \partial T)_V$.

⁵ Hubungan ini segera mengikuti dari diferensial $dV = (\partial V / \partial T)_P dT + (\partial V / \partial p)_T dp$ dengan menetapkan $dV = 0$ dan menyelesaikan turunan parsial yang tersisa. (5.35)

Jadi

$$C_P = C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Untuk mencari ekspresi $(\partial S / \partial V)_T$, kita menemukan fungsi keadaan baru⁶ $F: = U - TS$ sehingga

$$dF = dU - T dS - S dT = -S dT - p dV.$$

Mengenai F menjadi fungsi dari T dan V, kita lihat bahwa (5.36)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.37)$$

jadi Persamaan (5.35) menjadi Persamaan (5.30) dan Persamaan (5.32) mengikuti seperti di atas.

5.2.2 Hubungan Maxwell Lainnya

Relasi maxwell dapat diperoleh dengan menyamakan turunan parsial kedua campuran dari setiap fungsi keadaan. Ini biasanya dilakukan dengan mendefinisikan fungsi lain yang terkait dengan U dan S melalui transformasi Legendre. Sejumlah contoh spesifik disajikan di Bagian 5.5.1. Tabel dari beberapa relasi Maxwell dan diagram mnemonik untuk mengingatnya diberikan oleh Callen [2, bab 7] tetapi banyak lainnya yang ada dan dapat diturunkan sesuai kebutuhan.

5.3 Teorema Euler dari Fungsi Homogen

Fungsi $f(x, y, z)$ dikatakan sebagai fungsi homogen derajat n terhadap variabel x, y , dan z jika

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^n f(x, y, z),$$

dimana λ adalah beberapa parameter. Perhatikan bahwa Persamaan (5.38) (5.38) membutuhkan jenis fungsi yang sangat khusus dan banyak fungsi yang tidak homogen. Untuk fungsi homogen derajat n , teorema Euler menyatakan bahwa

$$x \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} + y \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x} + z \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} = n f(x, y, z). \tag{5.39}$$

Teo
rem
a
ini,

⁶Fungsi keadaan ini sebenarnya adalah energi bebas Helmholtz, sebuah potensial termodinamika berguna yang akan kita definisikan nanti. Untuk saat ini, ini hanyalah fungsi status yang memungkinkan kita mendapatkan hasil yang diinginkan.

diilustrasikan untuk tiga variabel dependen, dan juga berlaku untuk sejumlah variabel dependen.

Bukti. Kami membedakan sebagian Persamaan (5.38) sehubungan dengan λ untuk mendapatkan

$$\frac{\partial f(\lambda x, \lambda y, \lambda z)}{\partial (\lambda x)} \frac{\partial (\lambda x)}{\partial \lambda} + \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y, \lambda z)}{\partial (\lambda y)} \frac{\partial (\lambda y)}{\partial \lambda} + \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y, \lambda z)}{\partial (\lambda z)} \frac{\partial (\lambda z)}{\partial \lambda} = n \lambda^{n-1} f(x, y, z) \tag{5.40}$$

dan perhatikan bahwa $\partial(\lambda x)/\partial \lambda = x$, $\partial(\lambda y)/\partial \lambda = y$ dan $\partial(\lambda z)/\partial \lambda = z$. Setelah diferensiasi selesai, kita tetapkan $\lambda = 1$ pada persamaan (5.40) dan (5.39). Perhatikan terutama bahwa jika fungsi f bergantung pada variabel tambahan, katakanlah u dan v , sedemikian rupa

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, u, v) = \lambda^n f(x, y, z, u, v),$$

Persamaan (5.39) masih berlaku, tanpa suku terkait untuk u dan v . Dengan kata lain, (5.41)

Persamaan (5.41) harus diartikan bahwa f homogen dalam variabel x, y , dan z ; variabel u dan v dipertahankan konstan selama diferensiasi dan tidak relevan sepanjang homogenitas terhadap x, y , dan z diperhatikan.

Contoh: Fungsi $\phi(x, y, z) := x^2 + y^2 + z^4/(x^2 + y^2)$ adalah fungsi homogen derajat 2 dalam x, y , dan z . Kita memiliki $\partial \phi / \partial x = 2x - 2xz^4/(x^2 + y^2)^2$, $\partial \phi / \partial y = 2y - 2yz^4/(x^2 + y^2)^2$, dan $\partial \phi / \partial z = 4z^3/(x^2 + y^2)$. Jadi

$$x \frac{\partial \phi}{\partial x} + y \frac{\partial \phi}{\partial y} + z \frac{\partial \phi}{\partial z} = 2x^2 - \frac{2x^2 z^4}{(x^2 + y^2)^2} + 2y^2 - \frac{2y^2 z^4}{(x^2 + y^2)^2} + \frac{4z^3}{x^2 + y^2} = 2\phi$$

Fungsi $\psi(x, y, z) := \sin(x/y) + z^2/x^2$ adalah fungsi homogen dari derajat nol di x, y , dan z . Kami memiliki $\partial \psi / \partial x = (1/y)\cos(x/y) - 2z^2/x^3$, $\partial \psi / \partial y = -(x/y^2)\cos(x/y)$ dan $\partial \psi / \partial z = 2z/x^2$, yang menghasilkan $x \partial \psi / \partial x + y \partial \psi / \partial y + z \partial \psi / \partial z = 0$.

Fungsi $\eta(x, y, z) := x^3 + y^3 + z^2$ bukanlah fungsi homogen sehubungan dengan variabel x, y , dan z . Fungsi $\zeta(x, y, z) := x^3 z + y^3 z^2$ bukanlah fungsi homogen terhadap variabel x, y , dan z , tetapi

merupakan fungsi homogen derajat 3 dalam x dan y dengan z tetap konstan. Kemudian $x(\partial\zeta/\partial x)_{y,z} + y(\partial\zeta/\partial y)_{x,z} = 3\zeta$.

Perhatikan bahwa n tidak perlu menjadi bilangan bulat, dan n bahkan bisa negatif. Jadi, fungsi $\varphi(x, y, z) := (x/yz)^{1/3} + (1/x)^{1/3}$ adalah fungsi homogen dari derajat $n = -1/3$ dalam x, y, dan z dan Persamaan (5.39) berlaku, karena pembaca dapat memverifikasi.

5.3.1 Teorema Euler Diterapkan pada Fungsi Ekstensif

Kami mencatat bahwa U, yang sangat luas, adalah fungsi homogen derajat satu dalam variabel ekstensif S, V, $N_1, N_2, \dots, N_\kappa$. Jadi,

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_\kappa) = \lambda U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_\kappa). \quad (5.42)$$

Misalnya, jika kita menggandakan semua variabel ekstensif tempat U bergantung, kita akan mendapatkan sistem yang dua kali lebih besar tetapi variabel intensifnya tidak berubah,⁷ sehingga kita akan memiliki dua kali lebih banyak keadaan termodinamika yang sama. Menerapkan teorema Euler untuk $n = 1$, kita dapatkan

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i. \quad (5.43)$$

Kami menyebutnya **persamaan Euler** untuk U. Dengan mengambil diferensial, kami memperoleh

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i. \quad (5.44)$$

Dengan membandingkan dengan Persamaan (5.10), kami menyimpulkan bahwa

$$0 = SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i. \quad (5.45)$$

Persamaan (5.45) adalah persamaan **Gibbs-Duhem** untuk sistem multikomponen. Hal ini menunjukkan bahwa T, p, dan μ_i bukanlah variabel intensif independen karena perubahan di dalamnya saling berhubungan. Jadi untuk sistem komponen κ , hanya ada $\kappa + 1$ variabel intensif independen.

⁷Ini terjadi karena variabel intensif adalah turunan parsial dari variabel ekstensif U sehubungan dengan variabel ekstensif di mana U bergantung, sehingga kelipatan konstan seperti 2 akan dibatalkan.

Untuk sistem monokomponen, ada dua variabel intensif independen, katakanlah p dan T, dan $\mu(p, T)$ dapat dianggap sebagai fungsinya.⁸ Dalam hal ini, Persamaan (5.45) dapat dibagi dengan N dan ditulis dalam bentuk

$$d\mu = -s dT + v dp, \quad (5.46)$$

dimana $s := S/N$ adalah entropi per mol dan $v := V/N$ adalah volume per mol (volume molar). Jika fungsi $s(T, p)$ dan $v(T, p)$ diketahui (ini adalah dua persamaan keadaan sistem), Persamaan (5.46) dapat diintegrasikan untuk menentukan μ hingga hasil dari konstanta aditif itu nol dengan energi yang berubah-ubah. Untuk sistem dua komponen, akan ada tiga variabel intensif independen, misalnya p, T, dan μ_1 , lalu $\mu_2(p, T, \mu_1)$. Untuk sistem tiga komponen, akan ada empat variabel intensif independen, dll.

Contoh Soal 5.3. Dengan menggunakan potensial kimia dari gas ideal yang diberikan oleh Persamaan (5.5) dan (5.46), tentukan persamaan keadaannya. Dari hasil ini, hitung entalpi per mol h dan energi internal per mol u dan beri tanggapan tentang ketergantungannya pada tekanan. Simpulkan hubungan

antara kapasitas panas molar C_V dan C_P pada volume konstan dan tekanan konstan serta bandingkan dengan Persamaan (2.13).

Solusi 5.3. Kami memiliki $v = (\partial\mu/\partial p)_T = RT/p$, yang hanya mereproduksi hukum gas ideal, yang merupakan salah satu persamaan keadaan. Juga, $s = -(\partial\mu/\partial T)_p = -d\mu^*(T)/dT - R\ln p$, yang merupakan persamaan keadaan lainnya. Jadi, persamaan Euler dengan membagi Persamaan (5.43) untuk satu komponen oleh N , kita mendapatkan $u = Ts - pv + \mu$, sehingga entalpi molar

$$h = u + pv = \mu + Ts = \mu^*(T) - T \frac{d\mu^*(T)}{dT}, \quad (5.47)$$

yang hanya merupakan fungsi suhu, tidak tergantung pada tekanan. Bahkan,

$$u = h - pv = \mu^*(T) - T \frac{d\mu^*(T)}{dT} - RT, \quad (5.48)$$

⁸Kita dapat membuat pilihan lain, seperti menganggap T dan μ sebagai variabel bebas, kemudian menulis $p(T, \mu)$.

yang juga merupakan fungsi dari suhu saja, tidak bergantung pada v . Kita dengan mudah menghitung $C_p = dh/dT = -Td^2\mu^*(T)/dT^2$ dan $C_v = du/dT = C_p - R$ sesuai dengan Persamaan (2.13), meskipun C_p dan C_v bergantung pada T .

Komposisi: Untuk sistem multikomponen, variabel intensif independen sering dianggap sebagai p , T , dan komposisi, di mana **komposisi**⁹ ditentukan oleh **fraksi mol** independen $\kappa - 1$.

$$X_i := N_i/N$$

dimana $N = \sum_i N_i$ adalah jumlah total mol. Perhatikan bahwa X_i adalah variabel (5.49)

intensif, karena merupakan rasio dari variabel ekstensif. Apalagi kita punya

$$\sum_{i=1}^k X_i = 1 \quad (5.50)$$

jadi hanya $\kappa - 1$ dari mereka yang independen, seperti yang telah disebutkan. Mengambil diferensial dari Persamaan (5.50), kita dapatkan

$$\sum_{i=1}^k dX_i = 0 \quad (5.51)$$

jadi kami mencatat bahwa tidak mungkin untuk mengambil turunan parsial yang berhubungan dari salah satu X_i sambil mempertahankan yang lain dan semua konstan. Secara khusus, kami tidak dapat menghitung potensi kimia dengan mengambil turunan parsial tunggal sehubungan dengan X_i , yaitu,

$$\mu_i \neq \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, V, \{X'_i\}} \quad (5.52)$$

karena sisi kanan tidak ada artinya.

Untuk sistem dengan dua komponen, kita dapat mengambil satu set variabel intensif independen menjadi p , T , dan X_1 , dalam hal ini $\mu_1(p, T, X_1)$ dan $\mu_2(p, T, X_1)$. Untuk tiga komponen, variabel intensif independen dapat berupa p , T , X_1 dan X_2 , dalam hal ini $\mu_1(p, T, X_1, X_2)$, $\mu_2(p, T, X_1, X_2)$, dan $\mu_3(p, T, X_1, X_2)$.

⁹Untuk deskripsi berbasis massa, kita dapat mendeskripsikan komposisi dengan fraksi massa $\omega_i = M_i/M$, di mana M_i adalah massa komponen ke- i dan $M = \sum_{i=1}^K M_i$ adalah massa total. Hubungan ω_i dengan X_i adalah nonlinier dan bergantung pada massa molekul, m_i . Secara khusus, $\omega_i = m_i X_i / \sum_j m_j X_j$.

Untuk memulihkan deskripsi ekstensif, kita bisa menambahkan ke set variabel ini N atau salah satu dari N_i .

Entalpi sistem multikomponen: Ingatlah bahwa kita mendefinisikan entalpi $H := U + pV$. Untuk sistem multikomponen

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i. \quad (5.53)$$

dimana Persamaan (5.10) telah digunakan. Jadi, H adalah fungsi alami¹⁰ dari S , p , dan N_i dan kita punya

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, \{N_i\}}; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, \{N_i\}}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, p, \{N_{i'}\}} \quad (5.54)$$

Lebih jauh, terkait dengan homogenitas, kami melihat bahwa

$$H(\lambda S, p, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_\kappa) = \lambda H(S, p, N_1, N_2, \dots, N_\kappa) \quad (5.55)$$

karena p , sedang intensif, tidak berpartisipasi. Jadi, penerapan teorema Euler memberikan

$$H = TS + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i. \quad (5.56)$$

yang sesuai dengan Persamaan (5.43) setelah definisi H digunakan. Jadi kami sebenarnya tidak mendapatkan sesuatu yang baru (kecuali konsistensi diri) dan juga mengikuti Persamaan (5.45).

5.3.2 Teorema Euler Diterapkan pada Fungsi Intensif

Fungsi intensif adalah fungsi homogen derajat nol sehubungan dengan variabel ekstensif. Misalnya, energi $u := U/N$ per mol atau energi $uV := U/V$ per satuan volume bersifat intensif. Oleh karena itu, fungsi-fungsi ini homogen derajat nol dalam

¹⁰ Fungsi natural adalah potensial termodinamika yang berisi informasi yang setara dengan persamaan fundamental (untuk U atau S) dan variabel independennya adalah anggota dari himpunan lengkap variabel ekstensif asli (di mana U atau S bergantung) atau variabel konjugatnya (yang mana adalah turunan parsial dari U atau S sehubungan dengan variabel ekstensifnya).

variabel $S, V, N_1, N_2, \dots, N_\kappa$, yang berarti bahwa mereka hanya dapat bergantung pada rasio variabel-variabel ini, yang rasionya sendiri intensif. Untuk melihat ini secara resmi, perhatikan bahwa

$$u = \frac{U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_\kappa)}{N} = \frac{(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_\kappa)}{\lambda N} \quad (5.57)$$

dan kemudian pilih $\lambda = 1/N$ untuk disimpulkan

$$u = U(s, v, X_1, X_2, \dots, X_\kappa), \quad (5.58)$$

di mana $s = S/N$ adalah entropi per mol dan $v = V/N$ adalah volume per mol. Tetapi

karena X_i tidak semuanya independen, kita dapat menghilangkan yang terakhir dan menulis, dalam istilah variabel independen $\kappa + 1$,

$$u = u(s, v, X_1, X_2, \dots, X_{\kappa-1}), \quad (5.59)$$

yang perbedaannya

$$dU = T dS - p dv + \sum_{i=1}^{\kappa-1} (\mu_i - \mu_\kappa) dX_i. \quad (5.60)$$

Persamaan (5.60) dapat diverifikasi dengan mengambil diferensial dari Persamaan (5.57) dan menggunakan Persamaan (5.10) dan (5.43) untuk menyederhanakan hasil. Jadi

$$du = \frac{dU}{N} - \frac{U}{N^2} dN = \frac{1}{N} \left[T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \right] - \frac{1}{N^2} [TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i] dN \quad (5.61)$$

Tetapi $ds = dS/N - (S/N^2)dN$, $dv = dV/N - (V/N^2)dN$ dan $dX_i = dN_i/N - (N_i/N^2)dN$, sehingga Persamaan (5.61) menjadi

$$du = T dS - p dv + \sum_{i=1}^k \mu_i dX_i. \quad (5.62)$$

yang direduksi menjadi Persamaan (5.60) setelah dX_k dieliminasi. Perhatikan dalam penurunan ini bahwa jumlah mol N diperlakukan sebagai variabel, meskipun hasilnya tampak seolah-olah kita hanya memperlakukannya sebagai konstanta dan dibagi dengannya.

Dengan cara yang sama, kita bisa menyimpulkannya

$$uv = u(sv, c_1, c_2, \dots, c_k), \quad (5.63)$$

dengan $sv = S/V$ adalah entropi per satuan volume dan $c_i = N_i/V$ adalah konsentrasi tiap komponen (dalam mol per satuan volume). Diferensial yang sesuai adalah

$$duv = T dsv + \sum_{i=1}^k \mu_i dc_i. \quad (5.64)$$

Pertimbangan serupa berlaku untuk variabel intensif lainnya, seperti entalpi

$h = H/N$ per mol, yang merupakan fungsi dari $s, p, X_1, X_2, \dots, X_{k-1}$ dan yang differensial adalah

$$dh = T ds + v dp + \sum_{i=1}^{k-1} (\mu_i - \mu_k) dX_i. \quad (5.65)$$

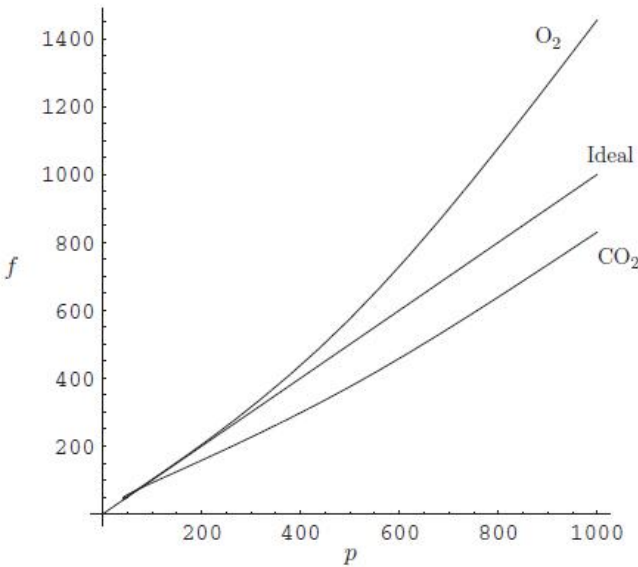
5.4 Potensi Kimia Gas Nyata, Fugacity

Sebagai aplikasi selanjutnya dari Persamaan (5.46), kami memperlakukan ketergantungan potensi kimia dari gas non-ideal murni pada suhu dan tekanan dengan menggunakan fungsi yang dikenal sebagai fugacity (lihat, misalnya, Denbigh [18, p. 125]). Untuk melakukan ini, kami mengganti Persamaan (5.5) oleh

$$u(T, p) = \mu^*(T) + RT \ln f; f \rightarrow p \text{ dengan } p \rightarrow 0 \quad (5.66)$$

Fugacity $f(T, p)$ adalah tekanan efektif¹¹ yang menggantikan tekanan p dari gas ideal. Persamaan (5.66) didasarkan pada gagasan bahwa semua gas akan cenderung menuju perilaku gas ideal jika cukup encer, yang akan terjadi pada suhu tetap pada tekanan cukup rendah. Oleh karena itu, fungsi $\mu^*(T)$ adalah fungsi yang persis sama dari T untuk korespondensinya gas ideal.

¹¹ Seseorang juga dapat menggunakan fugacity tak berdimensi $f^D = f/p_0$, di mana p_0 adalah tekanan referensi, dengan menambahkan istilah $RT \ln p_0$ ke $\mu^*(T)$. Kemudian jika $p_0 = 1$ atmosfer dan tekanan diukur dalam atmosfer, istilah $RT \ln p_0 = 0$ secara numerik.



Gambar 5–1 Fugacity (atmosfer) versus tekanan p (atmosfer) O_2 dan CO_2 pada $T = 200^\circ\text{C}$ berdasarkan data kubik spline fit dari Darken dan Gurry [19, hal. 210]. Garis tengah adalah untuk gas ideal yang $f = p$. Titik data terendah adalah untuk $p = 50$ atmosfer dimana $f = 50,5$ atmosfer untuk O_2 dan 47,8 atmosfer untuk CO_2 .

Ketergantungan umum fugacity pada tekanan dapat disimpulkan dengan mengintegrasikan persamaan

$$v(T,p) = \left(\frac{\partial \mu(T,p)}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T ; f \rightarrow p \text{ dengan } p \rightarrow 0 \quad (5.67)$$

Untuk menghindari singularitas dan untuk memasukkan kondisi f pada tekanan rendah, kami menulis ulang Persamaan (5.67) dalam persamaan

$$\left(\frac{\partial \ln(f/p)}{\partial p} \right)_T = \frac{v(T,p)}{RT} - \frac{1}{p}. \quad (5.68)$$

Kemudian integrasi pada tekanan pada suhu konstan dari 0 sampai p memberikan

$$\ln(f/p) = \int_0^p \left[\frac{v(T,p')}{RT} - \frac{1}{p'} \right] dp'. \quad (5.69)$$

Jika gasnya ideal, integralnya lenyap dan satu gas hanya memperoleh $f = p$. Bergantung pada suhu, banyak gas berperilaku seperti gas ideal pada tekanan atmosfer p_0 , tetapi pada tekanan tinggi penyimpangan dari idealitas bisa sangat signifikan. Gambar 5–1 menunjukkan plot fugacity versus tekanan untuk gas O_2 dan CO_2 pada suhu 200°C , serta untuk gas ideal, yang $f = p$ pada semua suhu. Perhatikan penyimpangan yang berlawanan dari idealitas.

Contoh Soal 5.4. Misalkan gas non-ideal memiliki ekspansi (disebut ekspansi virial) dalam hal tekanan dalam bentuk

$$\frac{v(T,p)}{RT} = \frac{1}{p} [1 + \tilde{B}p + \tilde{C}p^2 + \dots] = \frac{1}{p} + \tilde{B} + \tilde{C}p + \dots, \quad (5.70)$$

dimana $\tilde{B}(T)$ dan $\tilde{C}(T)$ adalah koefisien virial yang bergantung pada suhu. Hitung fugacity gas ini. Untuk model sederhana berdasarkan potensial yang terdiri dari tolakan inti padat berdiameter σ_1 , sumur potensial menarik dengan kedalaman konstan ε di wilayah lingkaran antara bola berdiameter σ_2 dan inti tolak, dan potensial nol di luarnya, koefisien virial pertama diberikan oleh

$$\tilde{B}(T) = \frac{2\pi}{3} \left[\frac{\sigma_1^3 - (e^{\varepsilon/K_B T} - 1)(\sigma_2^3 - \sigma_1^3)}{K_B T} \right]$$

Jika ini adalah satu-satunya koefisien virial yang penting, diskusikan secara singkat pengaruh suhu pada fugacity. (5.71)

Solusi 5.4. Persamaan (5.69) menjadi

$$\ln[f(T,p)/p] = \int_0^p [\tilde{B} + \tilde{C}p' + \dots] dp' = \tilde{B}(T)p + \tilde{C}(T)/2p^2 + \dots \quad (5.72)$$

Jadi

$$f(T,p) = p \exp [\tilde{B}(T)p + \tilde{C}(T)/2p^2 + \dots]. \quad (5.73)$$

Koefisien virial pertama diberikan oleh Persamaan (5.71) menjadi $\tilde{B}(T) = - (2\pi/3) (\sigma_2^3 - \sigma_1^3) (e^{\varepsilon/K_B T} / K_B T)$ pada suhu rendah dan $\tilde{B}(T) = (2\pi/3) (\sigma_1^3 / K_B T)$ pada suhu tinggi. Oleh karena itu, perubahan tanda dari negatif menjadi positif dengan meningkatnya suhu. Jika ini adalah satu-satunya koefisien virial yang penting, $f < p$ dan sangat bervariasi dengan suhu untuk suhu rendah dan $f > p$ dan bervariasi lemah dengan suhu untuk suhu tinggi.

Contoh Soal 5.5. Untuk contoh sebelumnya, bandingkan perbedaan potensial kimia $\mu(T, p) - \mu(T, p_0)$ untuk gas nyata dengan perbedaan potensial (padat atau cair) yang volume molar diberikan kira-kira oleh $v(T,p) = v(T,p_0)[1 - \kappa_T(p - p_0)]$, di mana kompresibilitas isothermal κ_T dievaluasi pada p_0 .

Solusi 5.5. Untuk gas asli

$$\mu(T, p) - \mu(T, p_0) = RT[\ln(p/p_0) + \tilde{B}(T)(p - p_0) + (\tilde{C}(T)/2)(p^2 - p_0^2) + \dots]$$

Istilah $RT \ln(p/p_0)$ sangat penting dan istilah lainnya mewakili koreksi kecil kecuali jika tekanannya sangat besar.

Untuk fase terkondensasi, integral dari $(\partial\mu(T, p)/\partial p)_T = v(T, p)$ pada suhu konstan menghasilkan

$$\mu(T, p) - \mu(T, p_0) = v(T, p_0)[(p - p_0) - (\kappa_T/2)(p - p_0)^2], \quad (5.75)$$

Kecuali untuk perbedaan tekanan yang sangat besar, perbedaan ini kecil dibandingkan dengan RT .

Oleh karena itu, untuk gas, potensi kimianya memiliki ketergantungan yang signifikan pada tekanan tetapi untuk fasa terkondensasi secara praktis tidak bergantung pada tekanan.

5.5 Transformasi Legendre

Transformasi Legendre sering digunakan dalam termodinamika untuk menentukan fungsi baru yang bergantung pada sebuah variabel yang sesuai. Contohnya adalah fungsi entalpi $H = U + pV$ dibahas dalam Bab 2 dengan diferensial yang diberikan oleh Persamaan. (5.53) untuk sistem multikomponen. Dalam Bab 6 kami akan menunjukkan bagaimana beberapa fungsi ini dapat digunakan untuk merumuskan standar kesetimbangan termodinamika. Di sini kami membahas beberapa aspek bentuk transformasi semacam itu.

Kami mencoba sebuah sistem yang memiliki komponen kimia k dan yang diberikan oleh dU Persamaan. (5.10) yang kami tulis dalam bentuk skema

$$dU = \sum_{i=1}^{k+2} p_i dE_i. \quad (5.76)$$

Dengan variable extensive $E_1 = S$, $E_2 = V$, dan $E_{i+2} = N_i$ dengan $i = 1, 2, \dots, k$. Terbukti

$$p_i = \left\langle \frac{\partial U}{\partial E_i} \right\rangle_{[E'_i]} \quad (5.77)$$

sehingga potensial (intensif) yang sesuai adalah $p_1 = T$, $p_2 = -p$, dan $p_{i+2} = \mu_i$ untuk $i = 1, 2, \dots, k$. Variabel p_i dan E_i disebut variabel konjugasi. Sekarang kita definisikan file Transformasi Legendre melalui sebuah fungsi

$$L_j := U - p_j E_j = U - E_j \left\langle \frac{\partial U}{\partial E_j} \right\rangle_{[E'_j]} \quad (5.78)$$

diperoleh dengan mengurangkan bentuk U dengan sebuah variabel konjugasi p_j dan E_j . maka kita akan memperoleh

$$dL_j = dU - p_j dE_j - E_j dp_j = -E_j dp_j + \sum_{i \neq j}^{k+2} p_i dE_i. \quad (5.79)$$

Kita dapat menganggap L_j sebagai fungsi dari p_j dan sisa E_i untuk $i \neq j$. Dengan kata lain, L_j bergantung pada kemiringan fungsi U terhadap E_j . Apalagi L_j sendiri adalah $E_j = 0$ perpotongan grafik U terhadap E_j . Karena kurva dapat ditentukan oleh dari garis singgung, pengetahuan tentang intersep L_j sebagai fungsi kemiringan p_j setara dengan sebuah pengetahuan tentang U sebagai fungsi dari E_j , mengenai semua E_i yang tersisa, untuk $i = j$ harus tetap. Lihat Callen [2, hal. 140] untuk diskusi panjang tentang kesetaraan ini. Diberikan fungsi L_j , Persamaan. (5.79) menghasilkan

$$E_j = - \left\langle \frac{\partial L_j}{\partial p_j} \right\rangle_{[E_j]} \quad (5.80)$$

Karena itu kita dapat menulis kebalikan dari Persamaan. (5.78) dalam bentuk

$$U = L_j + p_j E_j = L_j - P_j \left\langle \frac{\partial L_j}{\partial P_j} \right\rangle_{[E_j]} \quad (5.81)$$

Kami mencatat hubungan timbal balik (dengan perubahan tanda yang sesuai) dari hubungan antara U dan L_j , sehingga mereka dapat dianggap sebagai transformasi Legendre satu sama lain. Kami selanjutnya mendapatkan hubungan yang berguna antara turunan kedua transformasi Legendre. Kita memiliki

$$\frac{\partial^2 U}{\partial E_j^2} = \frac{\partial p_j}{\partial E_j} = - \frac{\partial p_j}{\partial \left(\frac{\partial L_j}{\partial p_j} \right)} = -1 / \frac{\partial L_j}{\partial p_j^2} \quad (5.82)$$

Jadi jika U adalah fungsi cembung (turunan kedua positif) dari E_j maka L_j akan menjadi fungsi cekung (turunan kedua negatif) dari P_j

Contoh sederhana. Untuk variable tunggal E . Sendainya $U = A + BE^2$, dimana A dan B adalah konstanta.

Maka $\rho = \frac{\partial U}{\partial E} = 2BE$ dan $L = U - pE = A - BE^2 = A - P^2/4B$ untuk transformasi invers. Kita mulai dengan $L(p)$ dan memperoleh $E = -\frac{\partial L}{\partial p} = \frac{p}{2B}$. Maka $U = L + pE = A + \frac{p^2}{4B} = A + BE^2$ kita juga mempunyai $\frac{\partial^2 U}{\partial E^2} = \frac{2}{B}$ dan $\frac{\partial^2 L}{\partial p^2} = -1/(2B)$.

Kita bisa membuat transformasi Legendre tambahan dengan memilih pasangan kedua variabel konjugasi, katakanlah $p_k E_k$, dan kurangi dari L_j . Ini menghasilkan suatu fungsi.

$$L_{jk} := L_j - p_k E_k = U - p_j E_j - p_k E_k = L_k - p_j E_j := L_{kj} \quad (5.83)$$

yang dapat dianggap sebagai transformasi Legendre ganda dari U asli. Kemudian kami akan memiliki

$$dL_{jk} = -E_j dp_j - E_k dp_k + \sum_{i \neq j}^{k+2} p_i dE_i \quad (5.84)$$

dan kita dapat menganggap L_{jk} sebagai fungsi dari p_j, p_k dan sisa E_i , dimana $i \neq j, k$. Proses ini dapat dilanjutkan hingga $k+1$ transformasi Legendre berturut-turut. Sejak Persamaan Euler adalah $U = \sum_{i \neq j}^{k+2} p_i dE_i$ kita melihat bahwa transformasi $k+2$ Legendre dari U akan menuju identik dengan nol.

Oleh karena itu jumlah total transformasi yang mungkin adalah $2^{k+2} - 2$

5.5.1 Transformasi legendre specific

Kami mengakhiri bagian ini dengan mengidentifikasi beberapa transformasi Legendre spesifik yang memainkan peran penting dalam termodinamika dan mekanika statistik.

Energi bebas Helmholtz F : Kita definisikan energi bebas Helmholtz dengan transformasi Legendre

$$F := U - TS \quad (5.85)$$

Dengan penurunan

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (5.86)$$

Secara efektif, ketergantungan U pada S digantikan oleh ketergantungan F pada T , sedangkan baik U dan F bergantung pada V dan $\{N_i\}$. Jadi, F berguna dalam situasi dimana T adalah variable control. Kita

catat bahwa $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N_i}$ dan $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = -1/\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)$ Sebuah Hubungan Maxwell dapat disimpulkan dari dF , dengan $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N_i}$.

Entalpy H telah kita sebutkan sebelumnya definisi entalpi yaitu :

$$H := U - Pv \quad (5.87)$$

Dengan penurunan

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (5.88)$$

Secara efektif, ketergantungan U pada V digantikan oleh ketergantungan H pada p . Kita catat bahwa

$V = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, N_i}$ dan $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -1/\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)$ Sebuah Hubungan Maxwell yaitu $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S, N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p, N_i}$.

Energi bebas Gibbs G: Energi bebas Gibbs adalah transformasi Legendre ganda dari U. atau satu transformasi Legendre dari F atau H dan ditentukan oleh

$$G := U - Ts + pV = F + pV = H - Ts \quad (5.89)$$

Ini memiliki turunan

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (5.90)$$

Variabel kontrol untuk G adalah T dan p sebagai lawan S dan V untuk U. G penting khususnya untuk mempelajari reaksi kimia yang berlangsung pada berbagai suhu dan tekanan atmosfer. Kita catat bahwa $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N_i}$ dan $V = -\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N_i}$ dan juga $\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} = -1/\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)$ dan $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -1/\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)$ sebuah hubungan Maxwell yaitu $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N_i}$ kegunaan lain hubungan Maxwell melibatkan potensial kimia yaitu $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T, P, [N_i]} =: \bar{V}_i$ dan $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, N_i} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T, P, [N_i]} =: \bar{S}_i$ Dengan \bar{V}_i dan \bar{S}_i masing-masing dikenal sebagai volume molar parsial dan entropi molar parsial dan merupakan contoh kuantitas molar parsial dibahas di Bagian 5.6.

Potensi Kramers K: Potensi Kramers, juga dikenal sebagai potensi besar dan sering dilambangkan dengan Ω , diperoleh dengan mengubah semua variabel di U kecuali V. Itu didefinisikan oleh

$$K := U - Ts - \sum_{i=1}^k \mu_i N_i \quad (5.91)$$

Diperoleh turunan

$$dK = -SdT - PdV - \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i \quad (5.92)$$

Yang bergantung pada T, V, dan semua potensial kimianya μ_i . Kita catat bahwa $S = -\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{V, [\mu_i']}$ dengan $[\mu_i']$ singkatan dari keseluruhan himpunan $\{\mu_i\}$ potensi kimia tapi dengan μ_i hilang. Potensi K terkait erat dengan ansambel kanonik utama mekanika statistik dan juga berguna dalam masalah yang melibatkan permukaan dan antarmuka.

Fungsi Massieu: Fungsi F, H, G, dan K, yang dikenal sebagai potensi termodinamika, semuanya adalah transformasi Legendre dari energi internal U. Seseorang juga dapat memulai entropi yang perbedaannya diberikan oleh Persamaan. (5.10), yaitu

$$dS = \left(\frac{1}{T}\right) dU + \left(\frac{p}{T}\right) dV - \sum_{i=1}^k (\mu_i/T) dN_i \quad (5.93)$$

Ini Transformasi Legendre yang dikenal sebagai fungsi Massieu. Sebagai contoh

$$M_1 \left(\frac{1}{T}, V, \{N_i\} \right) := S - \left[\frac{1}{T} \right] \quad (5.94)$$

dimana notasi terakhir telah digunakan oleh Callen [2, hal. 151]. Ini memiliki turunan

$$dM_1 = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{p}{T}\right) dV - \sum_{i=1}^k (\mu_i/T) dN_i \quad (5.95)$$

Differensial ini mengarah ke relasi Maxwell

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{1/T, [N_i]} = \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial(1/T)}\right)_{[N_i]} = -p + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, [N_i]} \quad (5.96)$$

yang sama dengan Persamaan. (5.29). Untuk gas ideal, $p/T = NR/V$ dan Persamaan. (5.96) hasil $(\partial U / \partial V)_{T, \{N_i\}} = 0$. Jadi, fakta bahwa U hanya bergantung pada T untuk gas ideal, yaitu dapat disimpulkan berdasarkan eksperimen pada gas encer, mengikuti dari persamaan gas ideal hukum dasar dan hukum kedua. Beberapa fungsi Massieu lainnya adalah

$$M_2 \left(U \frac{p}{T}, \{N_i\} \right) := S - \left[\frac{p}{T} \right] V = S \left[\frac{p}{T} \right] ; \quad (5.97)$$

$$dM_2 = \left(\frac{1}{T}\right) dU - V d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{i=1}^k (\mu_i/T) dN_i$$

Dan

$$M_3 \left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, \{N_i\} \right) := S - \left[\frac{1}{T} \right] U - \left[\frac{p}{T} \right] V = S \left(\left[\frac{1}{T} \right] \left[\frac{p}{T} \right] \right); \quad (5.98)$$

$$dM_3 = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{i=1}^k (\mu_i/T) dN_i$$

Seseorang juga bisa menambahkan besaran seperti μ_1/T ke S untuk mendapatkan fungsi $S_{[\mu_1/T]}$ yang bergantung pada μ_1/T , bukan N_1 . Jumlah total transformasi entropi yang mungkin adalah $2^{\kappa+2} - 2$, seperti untuk transformasi potensial termodinamika.

M_1 adalah sebuah notasi dengan Φ dan disebut entropi bebas Helmholtz

M_3 adalah sebuah notasi dengan Ξ (atau Ψ by Planck) dan disebut entropi bebas Gibbs

Variabel alami: Variabel alami dari potensial termodinamika adalah himpunan variabel independen yang memberikan informasi lengkap tentang sistem yang sedang dipertimbangkan. Untuk fluida multikomponen isotropik, variabel alami dari entropi adalah kumpulan variabel ekstensif $U, V, \{N_i\}$, di mana $\{N_i\} = N_1, N_2, \dots, N_{\kappa}$. Untuk energi internal, variabel natural adalah S, V , dan $\{N_i\}$. Karena S adalah fungsi yang meningkat secara monoton U dengan variabel ekstensif lainnya tetap konstan, seseorang selalu dapat mentransformasikannya secara unik dari $S(U, V, \{N_i\})$ ke $U(S, V, \{N_i\})$ dan sebaliknya untuk persamaan fundamental ini. Untuk potensial termodinamika, variabel alami adalah variabel independen itu hasil dari transformasi Legendre. Misalnya, salah satu fungsi $F(T, V, \{N_i\})$, $H(U, p, \{N_i\})$, $G(T, p, \{N_i\})$, $K(T, V, \{\mu_i\})$, $M_3(1/T, p/T, \{N_i\})$ berisi informasi lengkap tentang sistem. Mungkin dan terkadang berguna untuk mengekspresikan fungsi-fungsi ini dalam istilah set variabel lainnya, seperti yang dibahas di bagian selanjutnya.

5.6 Jumlah Molar Parsial

Bagian ini berlaku untuk fungsi status ekstensif apa pun yang dapat diekspresikan dalam istilah dari himpunan variabel lengkap $T, p, \{N_i\}$ untuk sistem homogen yang memiliki kimia κ komponen. Misalnya, kita dapat mempertimbangkan energi internal $U(T, p, \{N_i\})$, genap meskipun variabel alami untuk U adalah himpunan $S, V, \{N_i\}$. Kita juga dapat mempertimbangkan entropi $S(T, p, \{N_i\})$ atau entalpi $H(T, p, \{N_i\})$, dll. Tentu saja transformasi variabel diperlukan untuk mengkonversi dari himpunan variabel alami suatu fungsi ke set $T, p, \{N_i\}$, kecuali untuk $G(T, p, \{N_i\})$ dimana ini juga merupakan variabel aslinya. Seperti yang akan kita lakukan lihat (di Bab 6) suhu T dan tekanan p sama untuk fasa saling menguntungkan ekuilibrium, jadi fungsi yang diekspresikan dalam variabel intensif ini secara khusus sangat penting. Untuk fungsi ekstensif generik $Y(T, p, N_1, N_2, \dots, N_{\kappa})$, kuantitas molar parsial \bar{Y}_i saya didefinisikan sebagai turunan

$$\bar{Y}_i := \left(\frac{\partial Y}{\partial N_i} \right)_{T, p, [N'_i]} \quad (5.99)$$

Karena Y adalah fungsi ekstensif dalam variabel $N_1, N_2, \dots, N_{\kappa}$, kita punya

$$Y(T, p, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_{\kappa}) = \lambda Y(T, p, N_1, N_2, \dots, N_{\kappa}) \quad (5.100)$$

Maka, Teori Euler memberi

$$Y = \sum_{i=1}^{\kappa} \bar{Y}_i N_i \quad (5.101)$$

Karena T dan p tetap konstan dalam persamaan definisi. (5.99), kita bisa membedakan persamaan yang mendefinisikan H, F , dan G untuk memperoleh $\bar{H}_i = \bar{U}_i + p\bar{V}_i$, $\bar{F}_i = \bar{U}_i - T\bar{S}_i$ dan $\bar{G}_i = \bar{U}_i - T\bar{S}_i + p\bar{V}_i$

Oleh karena itu, besaran molar parsial ini mengikuti aljabar yang sama seperti definisi mereka. Karena variabel alami untuk G adalah $T, p, \{N_i\}$, kita mengamati bahwa $\bar{G}_i \equiv \mu_i$ hanya merupakan simbol khusus untuk kuantitas molar parsial yang sangat penting ini. Dengan cara yang sama penalaran untuk Y , persamaan Euler yang sesuai dalam hal jumlah molar parsial adalah $H = \sum_i \bar{H}_i N_i$, $F = \sum_i \bar{F}_i N_i$, dan $G = \sum_i \bar{G}_i N_i = \sum_i \mu_i N_i$. Mengingat aljabar dari jumlah molar parsial yang baru saja disebutkan, dua yang pertama sesuai dengan Persamaan Euler $H = TS + \sum_i \mu_i N_i$ dan $F = -pV + \sum_i \mu_i N_i$. Untuk pengembangan lebih lanjut, kami mengambil volume $V(T, p, N_1, N_2, \dots, N_k)$ sebagai contoh spesifik, tetapi prosedurnya cukup umum dan berlaku untuk fungsi ekstensif apa pun $Y(T, p, N_1, N_2, \dots, N_k)$. Jika volume molar parsial \bar{V}_i adalah konstanta, Persamaan. (5.101) untuk V memiliki interpretasi yang jelas bahwa \bar{V}_i sebenarnya adalah volume per mol ditempati oleh spesies i , dalam hal ini volume total akan menjadi fungsi linier N_i . Tapi Persamaan. (5.101) untuk $Y = V$ adalah benar meskipun \bar{V}_i bervariasi dengan komposisi serta T dan p . Dari bentuk Persamaan. (5.99), jelas bahwa \bar{V}_i intensif variabel, sehingga mereka hanya dapat bergantung pada rasio N_i . Dengan demikian, mereka bisa diekspresikan sebagai fungsi dari himpunan variabel independen $T, p, X_1, X_2, \dots, X_{k-1}$. Ditulis secara lengkap, kita memiliki

$$V(T, p, N_1, N_2, \dots, N_k) = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i(T, p, X_1, X_2, \dots, X_{k-1}) N_i \quad (5.102)$$

Turunan dari V adalah

$$dV = V \alpha dT - V_{KT} dP + \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dN_i \quad (5.103)$$

Tetapi dari $\bar{V}_i N_i$ juga dapat ditulis

$$dV = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dN_i + \sum_{i=1}^k N_i d\bar{V}_i \quad (5.104)$$

Perbandingan Persamaan. (5.103) dan (5.104) ditunjukkan oleh

$$\sum_{i=1}^k N_i d\bar{V}_i = V \alpha dT - V_{KT} dP \quad (5.105)$$

yang merupakan persamaan tipe Gibbs-Duhem. Kita bisa membagi Persamaan. (5.101) oleh N untuk mendapatkan sebuah persamaan untuk volume molar

$$v := \frac{V}{N} = \sum_{i=1}^k \bar{V}_i X_i \quad (5.106)$$

Untuk sebuah komponen tunggal hanya ada satu volume molar parsial, $\bar{V}_1 = (\partial V / \partial N)_{T, p}$ dan itu hanya bergantung pada T dan p . Dalam hal ini, Persamaan. (5.106) mengambil persamaan

$$v := \frac{V}{N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, p} \text{komponentunggal} \quad (5.107)$$

Dalam kasus sederhana ini, turunan terhadap N hanya menjadi rasio V/N . Persamaan (5.105) menjadi $dv = v \alpha dT - v_{KT} dp$ yang dapat ditulis ulang menjadi

$$d \ln v = \alpha dT - v_{KT} dp \text{komponentunggal} \quad (5.108)$$

Dengan demikian

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_p; \quad kT = - \left(\frac{\partial \ln v}{\partial p} \right)_T, \text{komponentunggal} \quad (5.109)$$

Untuk bahan multikomponen, kita lihat dari Persamaan. (5.106) Persamaan (5.107) harus digantikan oleh

$$v = \frac{V}{N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, p, \{x_i\}} \text{multikomponen} \quad (5.110)$$

Untuk mendapatkan Persamaan. (5.110), kita siapkan komposisi yang konstan, selain T dan p , dalam Persamaan. (5.102) dan biarkan jumlah mol N bervariasi, jadi $dN_i = X_i dN$. Disisi lain, Persamaan. (5.108) tidak cukup dan harus diganti dengan

$$dv = \frac{dV}{N} - \frac{V}{N^2} dN = v \alpha dT - v_{KT} dP + \sum_{i=1}^k \bar{V}_i dX_i = v \alpha dT - v_{KT} dP + \sum_{i=1}^{k-1} (\bar{V}_i - \bar{V}_k) dX_i \quad (5.111)$$

dimana bentuk kedua ditulis dalam istilah perbedaan dari $\kappa + 1$ independen variabel. dari Persamaan. (5.109), sekarang kita punya

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_{p\{X_i\}} ; kT = - \left(\frac{\partial \ln v}{\partial p} \right)_{T\{X_i\}} \quad (5.112)$$

5.6.1 metode intercepts

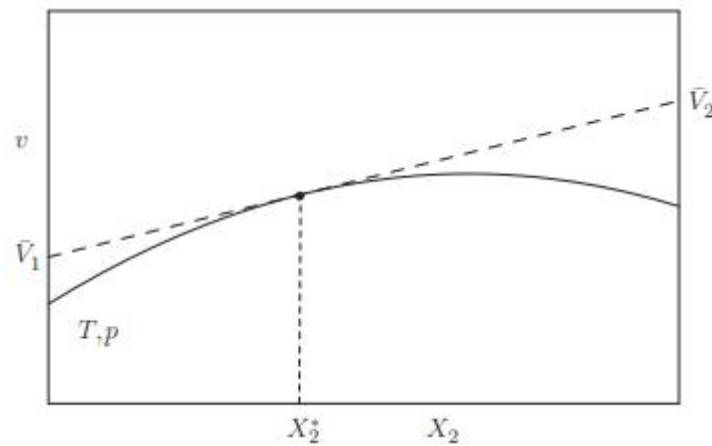
Metode intersep memberikan representasi grafis yang berguna dari jumlah molar parsial. Kita mengilustrasikannya untuk volume molar parsial, tetapi ini berlaku untuk molar parsial jumlah manapun. Kita pertama kali mengilustrasikannya untuk sistem biner dan kemudian mendapatkan rumus umum untuk sistem multikomponen.

Sistem biner: Untuk sistem biner, hanya ada dua komponen kimiawi, jadi kami pilih variabel independen tetap p, T, X_2 . Karena X_1 bukan anggota himpunan ini, X_2 diperbolehkan untuk bervariasi secara bebas, sehingga kita dapat melakukan turunan parsial sehubungan dengan T, p , atau X_2 sedangkan pasangan lainnya konstan. Untuk sistem biner, Persamaan. (5.106) menjadi

$$v = \bar{V}_1 X_1 + \bar{V}_2 X_2 = \bar{V}_1 (1 - X_2) + \bar{V}_2 X_2 \quad (5.113)$$

Dari persamaan (5.111), dengan $dX_1 = -dX_2$ kita memperoleh

$$\left(\frac{\partial v}{\partial X_2} \right)_{T,p} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1 \quad (5.114)$$



Gambar 5-2 Ilustrasi metode intercept untuk menghitung volume molar parsial untuk sistem dua komponen. Kami memplot grafik v terhadap X_2 pada p dan T tetap. Kemudian volume molar parsial untuk beberapa komposisi X_2^* diberikan oleh perpotongan garis singgung ke v di X_2^* . $\bar{V}_1 (T, p, X_2^*)$ adalah titik potong di $X_2 = 0$ yang sesuai dengan komponen murni 1. $\bar{V}_2 (T, p, X_2^*)$ adalah titik potong pada $X_2 = 1$ yang sesuai dengan komponen murni 2.

Kita menemukan solusi dari Persamaan. (5.113) dan (5.114) secara bersamaan untuk mendapatkan \bar{V}_1 dan \bar{V}_2

$$\bar{V}_1 = v - X_2 \left(\frac{\partial v}{\partial X_2} \right)_{T,p} ; \quad (5.115)$$

$$\bar{V}_2 = v + (1 - X_2) \left(\frac{\partial v}{\partial X_2} \right)_{T,p} \quad (5.116)$$

Persamaan (5.115) dan (5.116) diilustrasikan pada Gambar 5–2. Pada grafik v terhadap X_2 (pada T dan p tetap) kita melihat bahwa volume molar parsial untuk beberapa komposisi X_2^* diberikan oleh perpotongan, di $X_2 = 0$ dan $X_2 = 1$, bersinggungan dengan v di X_2^* . Konstruksi grafis ini memungkinkan untuk melihat bagaimana \bar{V}_1 dan \bar{V}_2 bervariasi dengan komposisi X_2^* . Misalnya, jika V adalah fungsi linier dari X_2 , maka singgungan bertepatan dengan V itu sendiri dan \bar{V}_1 dan \bar{V}_2 tidak bergantung pada X_2 . Dalam hal ini, dapat dibayangkan bahwa setiap komponen solusinya memiliki volume fisik tetap. Selain itu, jika kurva V terhadap X_2 cembung, bukannya cekung seperti pada Gambar 5–2, volume

molar parsial bisa negatif! Dalam hal itu, tidak masuk akal untuk menganggap volume molar parsial sebagai volume fisik; sebaliknya hanya bentuk dari kemiringan kurva V terhadap X_2 , meskipun Persamaan. (5.113) masih dugaan.

Sistem multikomponen: Untuk sistem multikomponen, kita gunakan bentuk kedua dari Persamaan. (5.111) yang bergantung pada himpunan variabel bebas $p, T, X_1, X_2, \dots, X_{k-1}$. Dalam himpunan variabel tereduksi ini, kita dapat mengambil turunan parsial sehubungan dengan X_i maka diperoleh

$$\left(\frac{\partial v}{\partial X_i}\right)_{T, p, [X'_i]} = (\bar{V}_1 \bar{V}_k); i = 1, 2, \dots, k \quad (5.117)$$

Kami mengalikan Persamaan. (5.117) dengan X_i dan didapatkan hasil

$$\sum_{i=1}^{k-1} X_i \left(\frac{\partial v}{\partial X_i}\right)_{T, p, \{X'_i\}} = \sum_{i=1}^{k-1} X_i \bar{V}_i - \bar{V}_k \sum_{i=1}^{k-1} X_i = \sum_{i=1}^{k-1} X_i \bar{V}_i + X_k \bar{V}_k - \bar{V}_k \quad (5.118)$$

Kemudian, dengan menggunakan persamaan (5.106) dan persamaan (5.118) menjadi

$$\bar{V}_k = v - \sum_{i=1}^{k-1} X_i \left(\frac{\partial v}{\partial X_i}\right)_{T, p, \{X'_i\}} \quad (5.119)$$

Persamaan (5.119) dapat diinterpretasikan secara geometris dengan membayangkan v diplot sebagai sebuah permukaan hiper pada koordinat X_1, X_2, \dots, X_{k-1} . Kuantitas di sisi kanannya akan terlihat menjadi intersep pada sumbu v , di titik asal X_i , dari hyperplane itu bersinggungan dengan v pada komposisi X_1, X_2, \dots, X_{k-1} . Berbeda halnya dengan dua komponen ini tidak terlalu mudah untuk divisualisasikan.

Contoh Soal 5.6.

Larutan atom A dan B pada suhu dan tekanan konstan volume molar $v = 3 + 2X_B - X_B^2 \text{ cm}^3 / \text{mol}$, dengan X_B adalah fraksi mol atom B.

- Gunakan metode intercepts untuk menghitung volume molar parsial \bar{V}_A dan \bar{V}_B
- Tunjukkan secara eksplisit dari hasil Anda bahwa $v = X_A \bar{V}_A + X_B \bar{V}_B$ dimana $X_A = 1 - X_B$ adalah molnya fraksi atom A. Mengapa hubungan seperti itu benar?
- Tunjukkan secara eksplisit dari hasil Anda bahwa $0 = X_A \left(\frac{d\bar{V}_A}{dX_B}\right) + X_B \left(\frac{d\bar{V}_B}{dX_B}\right)$ Mengapa hubungan seperti itu benar?

Solusi 5.6

- kita hitung $\bar{V}_A = v(X_B) - X_B \frac{dv}{dX_B} = X_B^3$ dan $\bar{V}_B = v(X_B) + (1 - X_B) \frac{dv}{dX_B} = X_B^2 - 2X_B + 5$
- kita bisa dengan mudah memeriksa bahwa $v = X_A \bar{V}_A + X_B \bar{V}_B$ dimana $X_A = 1 - X_B$ ini adalah kasus special persamaan (5.106)
- kita dengan mudah menghitung $\frac{\partial \bar{V}_A}{\partial X_B} = 2X_B$ dan $\frac{\partial \bar{V}_B}{\partial X_B} = 2X_B - 2 = -2X_A$ maka $X_A \frac{\partial \bar{V}_A}{\partial X_B} + X_B \frac{\partial \bar{V}_B}{\partial X_B} = 0$ hasil ini mengikuti persamaaan (5.105) untuk T dan p konstan setelah dibagi dengan N

5.7 Entropy reaksi kimia

Sebelum meninggalkan bab ini, kita menunjukkan bagaimana perkembangan bentuk untuk sistem terbuka dapat digunakan untuk menangani sistem kimiawi tertutup dimana jumlah mol dapat bervariasi melalui reaksi kimia. Kemudian kita lanjutkan untuk menghitung entropi sebuah reaksi kimia. Lihat Bab 12 untuk cara reaksi kimia yang lebih lengkap yang mencakup panas reaksi dan kondisi rinci untuk kesetimbangan.

Kita mulai dengan persamaan (5.10) dituliskan

$$dN_i = d^{int}N_i + d^{ext}N_i \quad (5.120)$$

dimana $d^{ext}N_i$ menunjukkan perubahan N_i karena pertukaran spesi kimia dengan lingkungan luar dan $d^{int}N_i$ menunjukkan perubahan akibat reaksi kimia sistem internal. Dengan sederhana, kami hanya lakukan satu reaksi kimia, yang kami tulis dalam bentuk simbolik

$$\sum_i v_i A_i = 0 \quad (5.121)$$

dimana A_i adalah simbol (seperti C, CO, CO₂, H, H₂, dll.) dari spesi kimia i dan v_i adalah koefisien stoikiometri dalam reaksi. Kita anggap v_i negatif untuk reaktan dan positif untuk produk. Misalnya reaksi karbon dan oksigen membentuk karbon monoksida, yaitu



Kita bisa menuliskan persamaan (5.121) dengan $A_1=C$, $A_2=O_2$, $A_3=CO$ dan $V_1 = -1$, $V_2 = -1/2$, $V_3=1$.

Oleh karena itu kita bisa menulis

$$d^{int}N_i = v_i d\tilde{N} \quad (5.123)$$

dimana \tilde{N} adalah variabel kemajuan yang mewakili sejauh mana reaksi telah terjadi. karenanya Persamaan (5.10) menjadi

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i v_i d\tilde{N} + \sum_{i=1}^k \mu_i d^{ext}N_i \quad (5.124)$$

Sebuah kasus special pada persamaan (5.124) adalah sebuah system kimia tertutup dengan $d^{ext}N_i = 0$ dalam hal ini menjadi

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i v_i d\tilde{N} \quad (5.125)$$

Persamaan (5.125) menggantikan persamaan (3.47) ketika ada sebuah reaksi kimia. Kombinasi persamaan (5.125) dengan hukum pertama $dU = \delta Q - \delta W$ dan mengeliminasi dU , kita peroleh

$$\frac{\delta Q}{T} + \frac{pdV - \delta W}{T} - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i v_i}{T} d\tilde{N} = dS \quad (5.126)$$

Pengurangan $\frac{\delta Q}{T_s}$ dari kedua sisi pada persamaan (5.126) dan menerapkan hukum kedua pada bentuk persamaan (3.4) kita memperoleh

$$SQ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) + \frac{pdV - \delta W}{T} - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i v_i}{T} d\tilde{N} = dS - \frac{\delta Q}{T_s} \geq 0 \quad (5.127)$$

dimana ketidaksetaraan berlaku untuk proses alami yang tidak dapat diubah dan tanda yang sama berlaku proses reversibel yang ideal. Perbandingan dengan Persamaan. (3.52) mengungkapkan istilah tambahan itu dapat mewakili produksi entropi yang tidak dapat diubah karena reaksi kimia. (Bab 5 Sistem Terbuka 77) Jika hanya pekerjaan quasistatic yang dilakukan sehingga $\delta W = pdV$, dan $T = T_s$ maka tidak ada entropi produksi karena perpindahan panas yang tidak dapat diubah, Persamaan. (5.127) menjadi

$$dS - \frac{\delta Q}{T_s} = \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i v_i}{T} d\tilde{N} > 0 \quad (5.128)$$

Untuk proses yang dapat dibalik, tanda sama dengan berlaku di Persamaan. (5.128) dan Persamaan. (3.6) juga berlaku, jadi $dS = \frac{\delta Q}{T}$, yang akan membutuhkan suku kedua di sisi kanan Persamaan. (5.128) untuk menghilang. Untuk $d\tilde{N} \neq 0$, ini membutuhkan $\sum_{i=1}^k \mu_i v_i = 0$, yang ternyata adalah kondisi bahwa reaksi berada dalam kesetimbangan. Untuk proses yang tidak dapat diubah, masuk ketidaksetaraan berlaku Persamaan. (5.128), jadi

$$dS - \frac{\delta Q}{T} = - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i v_i}{T} d\tilde{N} > 0 \quad (5.129)$$

yang menghasilkan produksi entropi karena reaksi kimia yang tidak dapat diubah. Dalam hal itu, Persamaan. (3.6) tidak lagi berlaku. Reaksi seperti itu akan berlanjut sampai kesetimbangan tercapai atau sampai setidaknya salah satu reaktan dalam sistem habis, yang akan terjadi kapan

$d\tilde{N} = 0$. Dalam buku mereka *Modern Thermodynamics*, Kondepudi dan Prigogine [16] memecahkan entropi mengubah dS menjadi bagian eksternal dan internal dengan menulis $dS = d^{\text{ext}}S + d^{\text{int}}S$, dimana $d^{\text{ext}}S = \delta Q/T$ dan $d^{\text{int}}S \geq 0$. Ketimpangan ini berlaku untuk proses alami yang tidak dapat diubah dan kesetaraan berlaku untuk proses ideal yang dapat dibalik. Ini menuju ke

$$d^{\text{int}}S = - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i v_i}{T} d\tilde{N} > 0 \quad (5.130)$$

Penafsiran ini konsisten dengan Persamaan yang lebih umum. (5.127) dan (5.128) dalam sebuah kasus khusus $T_s = T$ (tidak ada aliran panas yang tidak dapat diubah) dan tidak ada usaha yang tidak dapat diubah. Untuk proses siklik,

$$0 = \oint dS = \oint d^{\text{ext}}S + \oint d^{\text{int}}S \quad (5.131)$$

Yang membutuhkan

$$-\oint d^{\text{ext}}S = -\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint d^{\text{int}}S \geq 0 \quad (5.132)$$

Persamaan (5.132) sesuai dengan Persamaan. (3.15) untuk proses siklik di mana $T = T_r$.

Ketika berlaku Persamaan. (5.130), kita juga memiliki

$$\oint d^{\text{int}}S = -\oint \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i v_i}{T} d\tilde{N}_i \geq 0 \quad (5.133)$$

Seperti yang ditunjukkan di bawah ini, $d^{\text{ext}}S$ dan $d^{\text{int}}S$ bukanlah perbedaan yang tepat karena integralnya di sekitar jalur tertutup belum tentu sama dengan nol.

Karena S bergantung pada U , V , dan \tilde{N} untuk sistem ini, besaran ini harus kembali ke besarnya nilai asli untuk proses siklik. Artinya setiap reaksi kimia itu berlangsung selama bagian dari suatu siklus dan harus dibalik selama bagian lain dari siklus tersebut. Jika ketidaksamaan pada Persamaan. (5.133), reaksi kimia tidak dapat diubah dan dihasilkan entropi, ini membutuhkan panas untuk ditukar dengan sistem sedemikian rupa sehingga Persamaan. (5.132) berlaku, jadi sejumlah entropi yang sama diekstraksi dari sistem.

Ekuilibrium dan Termodinamika Potensi

Dalam Bab 3 kami memperkenalkan kriteria untuk kesetimbangan termodinamika untuk terisolasi sistem dalam hal entropi. Kami sekarang mengembangkan kriteria alternatif untuk ekuilibrium di istilah energi internal dan potensial termodinamika lainnya, yang terakhir terkait ke energi internal dengan transformasi Legendre. Masing-masing potensi ini bergantung satu set variabel alami tertentu. Berbagai kriteria ekuilibrium yang dihasilkan berguna untuk situasi di mana kumpulan variabel tertentu dapat dikontrol dalam eksperimen. Misalnya, banyak percobaan pada gas dilakukan dalam volume tetap V pada konstanta suhu T . Dalam hal ini, panas harus ditukar dengan lingkungan untuk menjaga suhu konstan. Percobaan pada cairan atau padatan sering dilakukan pada T tetap dan tekanan tetap p , dalam hal ini panas dan kerja harus ditukar dengan lingkungan untuk memastikan bahwa jumlah ini tetap konstan. Oleh karena itu alternatif kami kriteria ekuilibrium umumnya akan berkaitan dengan sistem yang tidak terisolasi.

6.1 Kriteria Entropi

Kami pertama kali meninjau kriteria untuk ekuilibrium dalam hal entropi, S . Kriteria ini adalah berdasarkan hukum kedua untuk sistem terisolasi, yang menurutnya

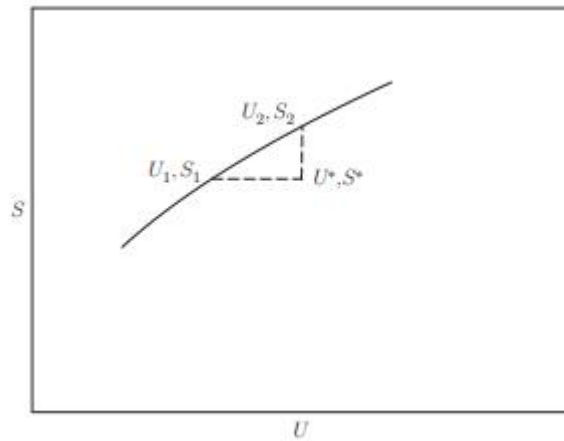
$$\Delta S \geq 0, \text{ sistem terisolasi, perubahan diperbolehkan.} \quad (6.1)$$

Untuk sistem terisolasi, kita memiliki penutupan kimia, $\delta Q = 0$ dan $\delta W = 0$, jadi $dU = 0$. Itu ketidaksetaraan di Persamaan. (6.1) berkaitan dengan proses alami yang tidak dapat diubah dan kesetaraan yang sesuai sponds ke proses ideal hipotetis yang reversibel. Jadi untuk ireversibel alami proses, kami punya

$$\Delta S > 0, \text{ sistem terisolasi, perubahan alami yang tidak dapat diubah.} \quad (6.2)$$

Equilibrium berkaitan dengan situasi di mana semua proses alami yang tidak dapat diubah terlarang.

Misalkan sistem komposit, yang terdiri dari sejumlah bagian, pada awalnya dalam kesetimbangan berdasarkan beberapa kendala internal, seperti kaku, isolasi, dan dinding yang tidak bisa ditembus yang memisahkan bagian-bagiannya. Ketika beberapa dari kendala ini dihilangkan, transformasi yang Persamaan. (6.2) penerapan dapat terjadi, dan entropi dapat berlanjut tingkatkan sebanyak yang diizinkan oleh batasan yang tersisa sampai S mencapai maksimum nilai. Ketika nilai maksimum ini tercapai, sistem tidak dapat lagi berjalan perubahan yang tidak dapat diubah, dan itu akan berada dalam keadaan ekuilibrium baru. Kita tidak perlu khawatir



Gambar 6–1 Kurva entropi S versus energi internal U untuk sistem dalam ekuilibrium internal. Negara bagian U^*, S^* adalah keadaan ekuilibrium dari sistem yang sama tetapi dengan batasan pada beberapa variabel ekstensif internal. $U^* = U_2$ dan $S^* < S_2$ karena, menurut kriteria entropi, keadaan kesetimbangan dari sistem tak terbatas lebih tinggi. Tapi ini menyiratkan adanya keadaan ekuilibrium U_1, S_1 dengan entropi yang sama $S_1 = S^*$ sebagai keadaan terbatas tetapi internal lebih rendah energi, $U_1 < U^*$, sesuai dengan kriteria energi.

kesetaraan dalam Persamaan. (6.1) yang sesuai dengan perubahan reversibel ideal, karena ada tidak ada kekuatan pendorong untuk terjadinya perubahan seperti itu. Pendekatan ekuilibrium ini bisa jadi dipahami dengan mengacu pada Gambar 6–1 di mana garis lengkung mewakili entropi S sebagai fungsi dari energi internal U untuk keadaan kesetimbangan sistem, dengan lainnya variabel ekstensif diperbaiki. Kita ingat bahwa S adalah fungsi U yang meningkat secara monoton, sesuai dengan cara penggambaran kurva. Kami fokus pada keadaan ekuilibrium U_2, S_2 . Keadaan U^*, S^* juga merupakan keadaan ekuilibrium untuk sistem yang sama kecuali itu beberapa variabel ekstensif internalnya dibatasi untuk memiliki nilai yang berbeda dari negara bagian U_2, S_2 . Ia memiliki energi yang sama $U^* = U_2$ tetapi entropinya lebih rendah $S^* < S_2$ dibandingkan dengan keadaan ekuilibrium. Saat kendala dihilangkan, alami tidak dapat diubah proses terjadi, variabel ekstensif internal berubah, dan entropi meningkat S_2 . Setelah semua batasan internal dihilangkan, kecuali yang ada untuk negara bagian U_2, S_2 , entropi naik ke nilai akhirnya S_2 dan variabel ekstensif internal mencapai akhirnya nilai-nilai.

Pertimbangan di atas menyarankan pengujian berikut untuk menemukan keadaan ekuilibrium. Kami memilih keadaan yang memiliki energi tetap dan batasan lain pada variabel ekstensifnya yang diperlukan untuk sistem yang terisolasi. Status yang dipilih sesuai dengan beberapa yang diperbaiki nilai-nilai variabel ekstensif internal sistem. Kami kemudian membayangkan internal variabel ekstensif dari status yang dipilih bervariasi, menghasilkan status bervariasi. Kalau pun bervariasi negara bagian memiliki entropi lebih tinggi daripada keadaan awal yang dipilih, keadaan yang dipilih salah keadaan ekuilibrium. Tetapi jika semua status yang bervariasi memiliki entropi yang lebih rendah, status yang dipilih memiliki entropi maksimum yang mungkin dan merupakan keadaan ekuilibrium. Ketika keadaan bervariasi memiliki lebih rendah entropi daripada status yang dipilih, status yang bervariasi itu tidak dapat dicapai dari yang dipilih negara melalui proses alami yang tidak dapat diubah. Karena itu kita dapat memikirkan variasinya yang menurunkan entropi sebagai variasi virtual, karena mereka diizinkan oleh batasan tetapi dilarang oleh hukum kedua termodinamika.

Pendekatan ini mengarah pada kriteria berikut, yang telah disebutkan di Bagian 3.1:

Kriteria entropi: Kriteria untuk sistem termodinamika terisolasi berada di internal ekuilibrium adalah entropi totalnya menjadi maksimum sehubungan dengan *variasi internalnya* parameter ekstensif, tunduk

pada batasan eksternal dan batasan internal yang tersisa. strain. Isolasi merupakan kendala eksternal dari penutupan kimiawi, termal sempurna isolasi dan nol pekerjaan eksternal, yang membutuhkan energi internal menjadi konstan. Di dalam Bab ini, kita akan membahas penerapan kriteria ini dan menyimpulkan darinya berguna lainnya dan kriteria ekuilibrium yang setara.

Untuk sistem yang cukup sederhana sehingga total volume V yang konstan menjamin adanya tidak ada pekerjaan eksternal, dan di mana tidak ada reaksi kimia yang nilainya konstan dari $\{N_i\}$ menjamin bahwa sistem tertutup secara kimiawi, kriteria entropi dapat didasarkan tentang hubungan

$$(\Delta S)_{U,V,\{N_i\}} \geq 0, \text{ sistem terisolasi, memungkinkan perubahan.} \quad (6.3)$$

Sistem termodinamika seperti itu akan berada dalam kesetimbangan internal jika entropinya maksimum tunduk pada batasan energi internal konstan, volume konstan, dan mol konstan nomor.

6.1.1 Kondisi untuk Ekuilibrium, Subsistem Multikomponen

Kita dapat menerapkan kriteria entropi untuk ekuilibrium ke sistem komposit yang terdiri dari dua subsistem, I dan II, memiliki entropi S^I masing-masing ($U^I, V^I, \{N^I_i\}$), dan S^{II} ($U^{II}, V^{II}, \{N^{II}_i\}$) dengan perbedaan¹

$$dS^I = (1/T^I) dU^I + (p^I/T^I) dV^I - \sum_{i=1}^k \left(\frac{\mu^I_i}{T^I} \right) dN^I_i \quad (6.4)$$

$$dS^{II} = (1/T^{II}) dU^{II} + (p^{II}/T^{II}) dV^{II} - \sum_{i=1}^k \left(\frac{\mu^{II}_i}{T^{II}} \right) dN^{II}_i \quad (6.5)$$

Persamaan (6.3) berlaku untuk perubahan entropi hingga yang kita tunjuk oleh ΔS . Tentu saja juga berlaku untuk perubahan sangat kecil² yang kami tentukan oleh dS . Untuk perubahan yang sangat kecil dari total entropi $S = S^I + S^{II}$, perubahan yang diperbolehkan harus dipatuhi

$$0 \leq dS = dS^I + dS^{II}, \text{ constraints } U, V, \{N_i\} \text{ held constant.} \quad (6.6)$$

Kendala ini membutuhkan

$$dU^I = -dU^{II}; dV^I = -dV^{II}; dN^I_i = dN^{II}_i, \text{ untuk } i = 1, 2, \dots, k. \quad (6.7)$$

Jadi Persamaan. (6.6) menjadi

$$0 \leq (1/T^I - 1/T^{II}) dU^I + (p^I/T^I - p^{II}/T^{II}) dV^I - \sum_{i=1}^k \left(\frac{\mu^I_i}{T^I} - \frac{\mu^{II}_i}{T^{II}} \right) dN^I_i \quad (6.8)$$

¹Ini berlaku untuk sistem massal jika tidak ada reaksi kimia.

² Pemeriksaan perubahan entropi yang sangat kecil akan mengarah ke entropi yang ekstrem, tetapi tidak harus maksimal. Kita harus memeriksa perubahan entropi hingga, terkadang mungkin dengan memeriksa turunan yang lebih tinggi, ke menjamin bahwa kita memiliki entropi maksimum dan karenanya keseimbangannya stabil. Ini mengarah pada stabilitas kondisi yang akan kita bahas dalam Bab 7.

Kunci untuk mengekstraksi **kondisi rinci untuk ekuilibrium** dari Persamaan. (6.8) adalah mengakui bahwa itu harus benar untuk perubahan dU^I yang sewenang-wenang dan independen, dV^I dan dN^I_i dari keduanya tanda³ termasuk nol. Oleh karena itu, kita dapat memperoleh informasi tentang ekuilibrium dengan mempertimbangkan sejumlah variasi khusus seperti

$$dU^I = \text{arbitrary } \pm; dV^I = 0; dN^I_i = 0 \text{ untuk } i = 1, 2, \dots, k, \quad (6.9)$$

yang mengarah ke

$$0 \leq (1/T^I - 1/T^{II}) dU^I, \text{ allowed changes.} \quad (6.10)$$

Mengingat Persamaan. (6.10), satu-satunya cara untuk mencapai kesetimbangan adalah dengan mencegah ireversibel aktual proses (yang mematuhi ketidaksetaraan) di mana perubahan dU^I dari salah satu tanda dapat terjadi, dan ini membutuhkan

$$T^I = T^{II} \quad (6.11)$$

Jika $T^I > T^{II}$, maka dU^I proses alami yang tidak dapat diubah < 0 dapat terjadi; sedangkan untuk $T^I < T^{II}$, proses alami yang tidak dapat diubah $dU^I > 0$ dapat terjadi. Proses ini konsisten dengan gagasan bahwa akan ada perpindahan panas spontan dari panas ke dingin, dan pencegahannya mengarah pada kondisi kesetimbangan suhu yang sama.

Kami sekarang menggunakan Persamaan. (6.11) untuk menyusun kembali Persamaan. (6.8) dalam formulir

$$0 \leq (1/T^I) dU^I + (p^I - p^{II}) dV^I - (1/T^I) \sum_{i=1}^k (\mu^I_i - \mu^{II}_i) dN^I_i \quad (6.12)$$

Kami kemudian menerapkan variasi khusus

$$dV^I = \text{arbitrary } \pm ; dN^I_i = 0 \text{ untuk } i = 1, 2, \dots, \kappa, \quad (6.13)$$

³Satu dapat mempertimbangkan batasan yang lebih umum yang memungkinkan perubahan satu arah saja, misalnya $dV^I \geq 0$. Ini menyebabkan kondisi ekuilibrium yaitu pertidaksamaan, misalnya, $p^I \geq p^{II}$ bukan $p^I = p^{II}$ yang akan menghasilkan jika dV^I bisa memiliki salah satu tanda. Demikian pula, kendala satu arah pada dN^I_i sesuai dengan membran semipermeabel.

untuk Persamaan. (6.12) untuk mendapatkan

$$0 \leq (1/T^I) (p^I - p^{II}) dV^I \quad (6.14)$$

dari mana kami menyimpulkan kondisi ekuilibrium

$$p^I = p^{II} \quad (6.15)$$

Jika $p^I > p^{II}$, proses yang tidak dapat diubah di mana $dV^I > 0$ dapat terjadi, dan jika $p^I < p^{II}$, an proses yang tidak dapat diubah di mana $dV^I < 0$ dapat terjadi, sesuai dengan gagasan bahwa volume yang sesuai dengan sistem yang memiliki tekanan lebih tinggi akan mengembang.

Dengan cara ini, kami mempertimbangkan variasi di mana hanya $dN^I_j \neq 0$, yang mengarah ke

$$0 \leq - (1/T^I) (\mu^I_j - \mu^{II}_j) dN^I_j \quad (6.16)$$

dari mana kami menyimpulkan kondisi ekuilibrium

$$\mu^I_j = \mu^{II}_j \text{ for each } j = 1, 2, \dots, k \quad (6.17)$$

Jika $\mu^I_j > \mu^{II}_j$, a proses alami yang tidak dapat diubah di mana $dN^I_j < 0$ dapat terjadi, dan jika $\mu^I_j < \mu^{II}_j$, a proses alami yang tidak dapat diubah di mana $dN^I_j > 0$ dapat terjadi, sesuai dengan gagasan itu akan ada difusi dari potensi kimia tinggi ke potensi kimia rendah untuk ke-j komponen kimia.

Ini mengarah pada kondisi keseimbangan berikut:

Kondisi kesetimbangan: Kondisi kesetimbangan termodinamika untuk dua sistem yang mampu secara bebas bertukar energi, volume, dan komponen kimia dengan satu sama lain adalah: persamaan suhu, persamaan tekanan, dan persamaan kimia potensi masing-masing komponen kimia. Untuk sistem komponen κ , kondisi ini diekspresikan oleh persamaan $\kappa + 2$, yaitu Persamaan. (6.11), (6.15), dan (6.17). Catatan bahwa kondisi ini menyiratkan keseragaman suhu, tekanan, dan potensi kimia dari setiap komponen kimia dalam sistem apa pun. Ini mengikuti karena dua bagian dari suatu sistem dapat dianggap sebagai subsistem yang harus berada dalam ekuilibrium dengan satu lain.

6.1.2 Aturan Fase

Jika ada lebih dari dua subsistem dalam sistem tertentu, kita dapat mempertimbangkan kesetimbangannya berpasangan dan akhirnya sampai pada kesimpulan yang sama untuk semuanya. Jika masing-masing subsistem memiliki komponen kimia κ sesuai dengan fase yang berbeda (misalnya,

padat dengan kristal struktur α , padat dengan struktur kristal β , cair, uap) kita dapat menghitung jumlahnya variabel intensif independen, kurangi dari itu jumlah persamaan yang diperlukan tentukan ekuilibrium, dan dapatkan jumlah variabel bebas (jika ada) yang tersisa. Membutuhkan banyaknya variabel bebas f menjadi positif atau nol memberi batasan pada banyaknya fase, n , yang bisa ada dalam ekuilibrium. Hasilnya adalah aturan fase Gibbs yang bisa diturunkan sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \text{jumlah variabel intensif independen} &= n(\kappa + 1), \\ \text{jumlah persamaan kesetimbangan} &= (n - 1)(\kappa + 2), \\ \text{jumlah variabel bebas} &= f = n(\kappa + 1) - (n - 1)(\kappa + 2) = \kappa + 2 - n \end{aligned} \tag{6.18}$$

Jadi, untuk sistem monokomponen, $\kappa = 1$ dan satu-satunya kemungkinan adalah $n = 1, 2$, dan 3 . $n = 1$ sesuai dengan daerah fase tunggal yang jumlah variabel bebasnya $f = 2$, jadi tekanannya p dan suhu T dapat dipilih secara independen. $n = 2$ sesuai dengan kurva koeksistensi (katakanlah antara padat dan cair) dan pada kurva seperti itu, $f = 1$ jadi p adalah a Fungsi dari T . $n = 3$ adalah titik rangkap tiga di mana, misalnya, padat, cair, dan uap berada pada kesetimbangan; sejak $f = 0$, baik p dan T sudah diperbaiki. Lihat Bab 8 dan khususnya Gambar 8–1 untuk detail selengkapnya. Mungkin ada lebih dari satu triple point, misalnya, satu di mana dua fasa padat memiliki struktur kristal yang berbeda dan fasa cair berada keseimbangan.

Untuk sistem biner, $\kappa = 2$ dan satu-satunya kemungkinan adalah $n = 1, 2, 3$, dan 4 yang bersesuaian untuk $f = 3, 2, 1$, dan 0 , masing-masing. Kemungkinan menjadi lebih banyak sebagai peningkatan κ .

6.2 Kriteria Energi

Dari kriteria entropi untuk ekuilibrium, seseorang dapat menurunkan kriteria ekuilibrium dalam hal energi internal dengan entropi tetap konstan. Kriteria seperti itu disarankan dengan Gambar 6–1 dengan mempertimbangkan keadaan U_1, S_1 yang juga merupakan keadaan ekuilibrium sistem. Keadaan ini memiliki entropi yang sama $S_1 = S^*$ sebagai keadaan dibatasi secara internal U^*, S^* tetapi energinya lebih rendah, $U_1 < U^*$. Menurut kriteria entropi, semua dibatasi menyatakan memiliki entropi yang sama S^* terletak di bawah kurva ekuilibrium. Oleh karena itu, sebagai internal kendala dihilangkan pada entropi konstan S^* , sistem dapat menurunkan energinya ke U_1 tetapi tidak lebih rendah, dan kita melihat bahwa keadaan kesetimbangan U_1, S_1 memiliki energi minimum yang mungkin pada entropi tetap. Keadaan U_1, S_1 adalah keadaan ekuilibrium yang berbeda dari U_2, S_1 yang ditemukan dengan menerapkan kriteria entropi yang dimulai dengan keadaan U^*, S^* , tetapi ini hanya karena $U^* = U_2$. Apakah kita mulai dengan keadaan U^{**}, S^{**} dengan $S^{**} = S_2$ dan $U^{**} > U_2$, kemudian sebagai internal kendala dihapus pada entropi konstan S_2 , sistem dapat menurunkan energinya ke U_2 tapi tidak lebih rendah. Keadaan kesetimbangan U_2, S_2 ditemukan dengan cara ini sama dengan yang ditemukan oleh menerapkan kriteria entropi mulai dari U^*, S^* .

Ini mengarah pada kriteria keseimbangan berikut:

Kriteria energi: Kriteria untuk sistem termodinamika tertutup secara kimiawi kesetimbangan internal adalah total energi internal menjadi minimum sehubungan dengan variasi parameter internal ekstensif, tunduk pada batasan internal yang tersisa dan file kendala total entropi konstan dan tidak ada pekerjaan eksternal.

Paradoks: Kriteria entropi berlaku untuk sistem terisolasi, di mana energi internalnya tidak bisa berubah. Kondisi kesetimbangan U_1, S_1 oleh karena itu dapat ditemukan dengan menerapkan kriteria entropi pada energi tetap U_1 , jadi ini adalah keadaan ekuilibrium untuk sistem yang terisolasi. Di sisi

lain, penerapan kriteria energi untuk menemukan keadaan U_I , S_I membutuhkan energi untuk berubah, yang tidak mungkin untuk sistem yang terisolasi! Jadi bagaimana kita melamar kriteria energi? Kami tidak punya pilihan selain berurusan dengan sistem yang tidak terisolasi. Di Prinsipnya, kita harus menempatkan sistem kita dalam kontak dengan sistem eksternal hipotetis yang dimilikinya kemampuan yang tidak biasa untuk bertukar panas sedemikian rupa untuk mempertahankan entropi yang konstan dari sistem kami. Secara fisik, sulit jika bukan tidak mungkin membayangkan sistem seperti itu, tetapi secara matematis, hasil penerapan kriteria energi memberikan hasil yang diinginkan.

Untuk melihat ini lebih detail, kami mengembangkan ketidaksamaan umum yang berlaku untuk kimiawi sistem tertutup yang dapat menukar panas dan bekerja pada entropi konstan. Jika S konstan selama proses, maka $dS = 0$ pada setiap tahap proses yang sangat kecil. Kalau begitu kita bisa menggabungkan bentuk diferensial dari hukum pertama dan kedua, Persamaan. (2.2) dan (3.4), ke memperoleh

$$\delta W + dU = \delta Q \leq T_s dS = 0, \text{ constant } S \quad (6.19)$$

dimana T_s adalah suhu sumber panas eksternal. Persamaan (6.19) dapat diintegrasikan melewati jalur proses untuk mendapatkan

$$W + \Delta U = Q \leq 0, \quad (6.20)$$

dari mana setelah itu

$$W \leq -\Delta U, \text{ constant } S. \quad (6.21)$$

Jumlah pekerjaan maksimum yang dapat dilakukan dalam proses seperti itu sama dengan pengurangannya dalam energi internal dan terjadi untuk proses yang dapat dibalik di mana kesetaraan berlaku di Persamaan. (6.19) dan (6.21). Dalam hal ini, $\delta Q = 0$ dan $Q = 0$, jadi tidak ada panas yang ditukar sistem dan $W = -\Delta U$. Ini akan berlaku untuk sistem yang murni mekanis. Untuk sebuah proses isentropik ireversibel, Persamaan. (6.21) menunjukkan bahwa jumlah pekerjaan yang dilakukan sebenarnya $W < -\Delta U$; dalam kasus seperti itu, $Q < 0$ sehingga panas diekstraksi dari sistem untuk mempertahankan entropinya konstan. Jika $W = 0$ dalam Persamaan. (6.21), kita punya

$$U \leq 0, W = 0 \text{ and constant } S, \quad (6.22)$$

dan ekuilibrium sesuai dengan minimum U , kompatibel dengan kendala.

Kami berhenti di sini untuk menekankan poin yang halus. Konstanta S pasti menjamin $-\Delta S = 0$ tetapi $-\Delta S = 0$ tidak menjamin konstan S , karena S masih bisa bervariasi sepanjang proses. Jika kita hanya tahu itu $-\Delta S = 0$ untuk suatu proses, dimungkinkan untuk memiliki $\delta Q > 0$ untuk beberapa bagian proses yang dapat mengarah ke $Q > 0$ dan pelanggaran Persamaan. (6.20). Fakta ini mudah diilustrasikan untuk proses di mana sistem bertukar panas hanya dengan dua reservoir. Dalam hal ini, kami hanya harus memenuhi Persamaan. (3.11) untuk $-\Delta S = 0$, yang menghasilkan

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (6.23)$$

Jika $Q_1 \leq 0$ dan $Q_2 \leq 0$, maka $Q \leq 0$ dan Persamaan. (6.20) tidak dilanggar. Tapi misalkan $T_2 > T_1$, $Q_2 = |Q_2| > 0$, dan $Q_1 = -|Q_1| < 0$. Jika kemudian kita memilih $|Q_2| = (T_1 + T_2) / (2T_1) |Q_1|$, sedikit aljabar menunjukkan itu

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{T_1 - T_2}{2T_1 T_2} |Q_1| < 0; \quad Q = Q_1 + Q_2 = \frac{T_2 - T_1}{2T_1} |Q_1| > 0 \quad (6.24)$$

Jadi Persamaan. (6.23) akan puas tapi Persamaan. (6.20) akan dilanggar.

Dalam dua bagian berikutnya, kami melanjutkan untuk memberikan motivasi lebih lanjut dan akhirnya tidak langsung bukti, menurut Gibbs, bahwa kriteria energi dan kriteria entropi adalah setara.

6.2.1 Kriteria Energi Lokal

Pertama-tama kita mengikuti dengan cermat perhitungan oleh Callen [2, hal. 134] untuk menunjukkan bahwa maksimum lokal entropi S pada energi internal konstan U menyiratkan minimum lokal U pada konstanta S . Untuk menyederhanakan notasi, kami menganggap S bergantung pada U dan beberapa variabel ekstensif internal dan menekan semua variabel ekstensif lainnya yang menjadi tempat bergantung S . Lalu jika S adalah lokal maksimum pada konstanta U ketika $\Xi = \Xi_0$ kita punya

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Xi}\right)_U = 0 ; \quad \Xi = \Xi_0 \quad (6.25)$$

Dan

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \Xi^2}\right)_U < 0 ; \quad \Xi = \Xi_0 \quad (6.26)$$

Karena S adalah fungsi U yang meningkat secara monoton pada konstanta (dan nilai konstan dari parameter yang ditekan juga), ia memiliki fungsi invers unik $U(S)$. Misalnya hubungan fungsional antara tiga variabel menyiratkan bahwa

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \Xi}\right)_S \left(\frac{\partial \Xi}{\partial S}\right)_U \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_\Xi = -1 ; \quad (6.27)$$

yang bisa ditulis ulang

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \Xi}\right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial \Xi}\right)_U / \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_\Xi = : P(\Xi, U) \quad (6.28)$$

Fakta bahwa S adalah fungsi U yang meningkat secara monoton membutuhkan $(\partial S / \partial U) > 0$, jadi evaluasi Persamaan. (6.28) pada $\Xi = \Xi_0$ menunjukkan bahwa

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \Xi}\right)_S = 0 ; \quad \Xi = \Xi_0 \quad (6.29)$$

Kami melanjutkan untuk memeriksa turunan kedua dari U , yaitu

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \Xi^2}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial \Xi}\right)_U + \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_\Xi \left(\frac{\partial U}{\partial \Xi}\right)_S \quad (6.30)$$

Dengan menggunakan Persamaan. (6.29), kita melihat bahwa suku kedua dalam Persamaan. (6.30) lenyap pada $\Xi = \Xi_0$. Pertama istilah di sisi kanan dapat ditulis

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \Xi}\right)_U = - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \Xi^2}\right)_U / \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_\Xi + \left(\frac{\partial U}{\partial \Xi}\right)_S \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial \Xi} / \left(\frac{\partial U}{\partial \Xi}\right)_S^2 \quad (6.31)$$

Dengan menggunakan Persamaan. (6.25), kita melihat bahwa suku kedua dalam Persamaan. (6.31) juga menghilang pada $\Xi = \Xi_0$, yang menghasilkan

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \Xi^2}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \Xi^2}\right)_U / \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_\Xi ; \quad \Xi = \Xi_0 \quad (6.32)$$

Karena $(\partial S / \partial U)_\Xi > 0$ seperti yang dibahas di atas, penggunaan Persamaan. (6.26) di Persamaan. (6.32) menunjukkan itu

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \Xi^2}\right)_S > 0 ; \quad \Xi = \Xi_0 \quad (6.33)$$

Dari Persamaan. (6.29) dan (6.33), kita menyimpulkan bahwa U memiliki minimum lokal di $\Xi = \Xi_0$.

Analisis lokal ini menunjukkan bahwa kriteria energi benar. Bukti umum membutuhkan satu untuk membuktikan bahwa maksimum global S pada konstanta U sesuai dengan minimum global dari U pada konstanta S .

6.2.2 Kesetaraan Kriteria Entropi dan Energi

Kami akan membuktikan bahwa kriteria entropi dan kriteria energi adalah setara. Kedua $S(U, \{\})$ dan $U(S, \{\})$ (di mana $\{\}$ adalah singkatan dari semua variabel ekstensif lain lengkap set) adalah persamaan fundamental; jika satu diketahui, yang lain dapat ditemukan karena S adalah fungsi U yang meningkat

secara monoton dan sebaliknya. Prosedur untuk mendapatkan kondisi rinci untuk kesetimbangan sistem dengan meminimalkan U analog dengan itu memaksimalkan S , dan kondisi yang dihasilkan (keseragaman suhu, tekanan, dan potensi kimiawi masing-masing komponen kimia) adalah sama.

Kesetaraan ini diakui dan ditekankan oleh Gibbs [3, hal. 56] yang menyatakan

“Bahwa kedua teorema ini [pemaksimalan entropi pada energi dan energi konstan minimalisasi pada entropi konstan] yang ekivalen akan muncul dari pertimbangan bahwa selalu mungkin untuk meningkatkan energi dan entropi sistem, atau menjadi menurunkan keduanya bersama-sama, yaitu, dengan memberikan panas ke bagian mana pun dari sistem atau dengan mengambilnya jauh.”

Kata kunci dalam pernyataan ini adalah “keduanya” dan ini berkaitan dengan fakta bahwa S adalah fungsi U yang meningkat secara monotonik dan sebaliknya, seperti yang telah disebutkan. Seperti yang telah dinyatakan sebelumnya oleh Gibbs [3, hal. 55]:

“Karena dengan alat mekanis dan termodinamika, yang secara teoritis dianggap sempurna, setiap pasokan pekerjaan dan panas dapat diubah menjadi pasokan lain yang tidak berbeda darinya baik dalam jumlah kerja dan panas yang diambil bersama [yang sama dengan U] atau dalam nilai integral $\delta Q/T$.”

Berdasarkan pernyataan Gibbs ini, seseorang dapat membuktikan kesetaraan entropi kriteria dan kriteria energi sebagai berikut:

- Pertama, anggaplah untuk keadaan ekuilibrium, kriteria entropi adalah benar tetapi kriteria kriteria energi tidak benar, yaitu entropi maksimum pada energi konstan tetapi pada energi internal bukan minimum pada entropi konstan. Kemudian ada negara bagian sistem dengan energi yang lebih rendah dan entropi yang sama. Oleh karena itu, kami dapat menggunakan kombinasi panas dan bekerja untuk meningkatkan energi internal dan entropi dari keadaan ini, dan dengan demikian mencapai keadaan yang memiliki energi internal asli tetapi entropi lebih tinggi. Ini bertentangan fakta bahwa entropi adalah maksimum pada energi internal yang konstan.
- Kedua, anggaplah untuk keadaan kesetimbangan, kriteria energinya benar tapi itu kriteria entropi tidak benar, yaitu energi internal minimum konstan entropi tetapi entropi tidak maksimum pada energi internal konstan. Kemudian ada keadaan sistem dengan entropi yang lebih tinggi dan energi internal yang sama. Karena itu kami bisa gunakan kombinasi panas dan kerja untuk menurunkan energi internal dan entropi keadaan ini, dan dengan demikian mencapai keadaan yang memiliki entropi asli tetapi energi internal lebih rendah. Ini bertentangan dengan fakta bahwa energi internal minimum pada entropi konstan.

6.3 Kriteria Ekuilibrium Lainnya

Kami telah menunjukkan bahwa kriteria entropi dan kriteria energi internal adalah setara. Melalui transformasi Legendre, seseorang dapat menggunakan apa yang disebut “termodinamika potensi” (seperti energi bebas Helmholtz, energi bebas Gibbs, entalpi) yang kriteria ekuilibrium minimalisasi ada, tetapi dengan variabel lain (beberapa intensif) dipertahankan konstan. Ini dibahas di bagian berikut.

6.3.1 Kriteria Energi Bebas Helmholtz

Jika sistem termodinamika tertutup secara kimiawi mengalami kontak dengan reservoir panas suhu konstan T_r , kemudian Persamaan. (3.10) menjadi $Q_r \leq T_r \Delta S$. Menggabungkan ini dengan hukum pertama, kami dapatkan

$$\Delta U + W = Q_r \leq T_r \Delta S, \quad (6.34)$$

yang dapat ditulis ulang

$$W \leq -(\Delta U - T_r \Delta S) \quad (6.35)$$

Persamaan (6.35) merupakan rumus kerja maksimum suatu sistem yang bersentuhan dengan panas reservoir pada T_r konstan dapat dilakukan. Kami mendefinisikan Helmholtz free oleh Legendre transformasi

$$F := U - TS. \quad (6.36)$$

Jika $T = T_r$ dalam keadaan awal dan akhir dari suatu proses, 5 Persamaan. (6.35) dapat ditulis

$$W \leq -\Delta F; T = T_r \text{ in initial and final states.} \quad (6.37)$$

Karenanya dinamakan energi “bebas” karena penurunan F adalah energi yang bebas untuk melakukan bekerja untuk sistem yang menukar panas dengan reservoir panas pada suhu konstan T_r . Jika $W = 0$, Persamaan. (6.37) menjadi

$$\Delta F \leq 0; W = 0 \text{ dan } T=T_r \text{ in initial and final states} \quad (6.38)$$

Untuk sistem kimiawi tertutup yang tidak melakukan pekerjaan eksternal dan dipertahankan pada konstanta suhu $T = T_r$ dalam keadaan awal dan akhirnya, energi bebas Helmholtz hanya dapat menurun, dan kesetimbangan dicapai ketika F mencapai minimumnya, kompatibel dengan kendala. Ini mengarah pada kriteria ekuilibrium berikut:

Kriteria energi bebas Helmholtz: Kriteria termodinamika tertutup secara kimiawi sistem diadakan pada suhu konstan $T = T_r$ dalam keadaan awal dan akhirnya dan yang tidak pekerjaan eksternal berada dalam kesetimbangan internal adalah bahwa energi bebas Helmholtz menjadi minimum sehubungan dengan variasi parameter ekstensif internalnya.

Jika tidak ada reaksi kimia sehingga nilainya konstan $\{N_i\}$ menjamin bahwa sistem kimiawi tertutup, sistem cukup sederhana sehingga volume total konstan V . menjamin bahwa tidak ada pekerjaan eksternal, dan suhu sistem T dipertahankan konstan oleh sumber eksternal, Persamaan. (6.38) tereduksi menjadi

$$(\Delta F)_{T, V, \{N_i\}} \leq 0 \text{ allowed changes} \quad (6.39)$$

Sistem termodinamika seperti itu akan berada dalam kesetimbangan internal jika energi bebas Helmholtz-nya adalah subjek minimum pada batasan suhu konstan, volume konstan, dan nomor mol konstan.

6.3.2 Kriteria Energi Bebas Gibbs

Jika sistem termodinamika tertutup secara kimiawi mengalami kontak dengan reservoir panas suhu konstan T_r dan reservoir tekanan memiliki tekanan p_r dan terhadapnya tidak bekerja $p_r V$, lalu Persamaan. (6.34) menjadi

$$\Delta U + W^{xs} + p_r \Delta V = Q_r \leq T_r \Delta S \quad (6.40)$$

di mana W^{xs} adalah pekerjaan eksternal berlebih yang dapat dilakukan sistem selain yang dilakukan pada reservoir.⁶ Persamaan (6.40) dapat ditulis ulang

$$W^{xs} \leq -[\Delta U - T_r \Delta S + p_r \Delta V] \quad (6.41)$$

Kami mendefinisikan energi⁷ bebas Gibbs dengan transformasi Legendre

$$G := mU - TS + pV = H - TS \quad (6.42)$$

⁶untuk memiliki $W^{xs} \neq 0$, sistem harus cukup kompleks untuk melakukan pekerjaan dengan cara lain selain hanya berkembang melawan tekanan eksternal.

⁷Perhatikan bahwa G memiliki hubungan yang sama dengan H seperti halnya F dengan U . Akibatnya, G terkadang disebut bebas entalpi, bukan energi bebas Gibbs.

dimana T dan p adalah suhu dan tekanan sistem. Jika $T = T_r$ dan $p = p_r$ di keadaan awal dan akhir dari suatu proses, ⁸ kemudian Persamaan. (6.41) dapat ditulis

$$W^{xs} \leq -\Delta G, \quad T = T_r \text{ and } p = p_r \text{ in initial and final states} \quad (6.43)$$

Persamaan (6.43) memberikan pekerjaan berlebih maksimum (pekerjaan yang berguna) yang dapat dilakukan sistem yang bersentuhan dengan reservoir tekanan pada suhu konstan. Jika $X = 0$, Persamaan. (6.43) menjadi

$$\Delta G \leq 0, \quad W^{xs} = 0, \quad T = T_r \text{ and } p = p_r \text{ in initial and final states} \quad (6.44)$$

Untuk sistem kimiawi tertutup diadakan dalam keadaan awal dan akhir pada suhu konstan $T = T_r$ dan tekanan konstan $p = p_r$ yang melakukan pekerjaan eksternal hanya pada reservoir tekanan dalam tekanan p_r , energi bebas Gibbs hanya dapat menurun, dan keseimbangan tercapai setiap kali G mencapai minimumnya, kompatibel dengan batasan. Ini mengarah ke berikut ini kriteria ekuilibrium:

Kriteria energi bebas Gibbs: Kriteria untuk sistem termodinamika tertutup secara kimiawi diadakan dalam keadaan awal dan akhirnya pada suhu konstan $T = T_r$ dan tekanan konstan $p = p_r$ yang hanya melakukan pekerjaan eksternal $p_r V$ berada dalam ekuilibrium internal adalah Gibbs-nya energi bebas menjadi minimum sehubungan dengan variasi pada parameter ekstensif internalnya. Jika tidak ada reaksi kimia yang nilai konstanta $\{N_i\}$ menjamin sistem tersebut secara kimiawi tertutup, Persamaan. (6.44) menjadi

$$(\Delta G)_{T, p, \{N_i\}} \leq 0 \text{ allowed changes} \quad (6.45)$$

Sistem termodinamika seperti itu akan berada dalam kesetimbangan internal jika energi bebas Gibbs-nya berada subjek minimum untuk batasan suhu konstan, tekanan konstan, dan nomor mol konstan.

6.3.3 Kriteria Entalpi

Jika kita menerapkan Persamaan. (6.21) ke sistem yang tertutup secara kimiawi yang bersentuhan dengan reservoir tekanan di tekanan p_r dan terhadap mana ia bekerja $p_r \Delta V$, kami dapatkan

$$W^{xs} + p_r \Delta V \leq -\Delta U, \quad \text{constant } S \quad (6.46)$$

di mana W^{xs} adalah pekerjaan eksternal berlebih yang dapat dilakukan sistem selain yang dilakukan pada waduk. Persamaan (6.46) dapat ditulis ulang

$$W^{xs} \leq -\Delta(U + p_r \Delta V), \quad \text{constant } S \quad (6.47)$$

Entalpi ditentukan oleh transformasi Legendre

$$H := U + pV \quad (6.48)$$

Perhatikan bahwa Persamaan. (6.43) dan (6.44) tahan bahkan jika suhu dan tekanan sistem tidak ditentukan selama proses. Tentu saja mereka juga berlaku jika $T = T_r$ dan $p = p_r$ selama proses, yang kasusnya diperlakukan di kebanyakan buku.

dimana p adalah tekanan sistem. Jika $p = p_r$ dalam keadaan awal dan akhir sistem, Persamaan. (6.47) menjadi

$$W^{xs} \leq -\Delta H, \quad \text{constant } S \text{ and } p = p_r \text{ in initial and final states} \quad (6.49)$$

Jadi kerja berlebih maksimum yang dapat dilakukan pada kondisi ini diberikan oleh penurunan entalpi. Dari $W^{xs} = 0$, kita dapatkan

$$\Delta H \leq 0, W^{xs} = 0, \text{ constant } S \text{ dan } p = p_{\text{initial and final states}} \quad (6.50)$$

Dalam kondisi ini, entalpi hanya dapat menurun, dan kesetimbangan tercapai jika H mencapai minimumnya, kompatibel dengan batasan. Oleh karena itu kita dituntun ke hal berikut kriteria ekuilibrium:

Kriteria entalpi: Kriteria untuk sistem termodinamika tertutup secara kimiawi yang dipegang pada tekanan konstan $p = p_r$ dalam keadaan awal dan akhirnya yang hanya melakukan pekerjaan luar $p_r V$ berada dalam ekuilibrium internal adalah bahwa entalpi menjadi minimum sehubungan dengan variasi parameter ekstensif internalnya, tunduk pada batasan entropi konstan.

Jika tidak ada reaksi kimia yang nilai konstanta $\{N_i\}$ menjamin bahwa sistem kimiawi tertutup, Persamaan. (6,50) menjadi

$$(\Delta H)_{s, p, \{N_i\}} \leq 0 \text{ allowed changes} \quad (6.51)$$

Sistem termodinamika semacam itu akan berada dalam kesetimbangan internal jika entalpi minimumnya tunduk pada batasan entropi konstan, tekanan konstan, dan mol konstan nomor.

6.3.4 Kriteria Potensi Kramers

Kriteria ekuilibrium yang agak berbeda dapat diperoleh dalam kaitannya dengan Kramers potensi (juga dikenal sebagai potensi besar, dan sering dilambangkan dengan K),

$$K = F - \sum_{i=1}^k (\mu_i) N_i \quad (6.52)$$

diperkenalkan oleh Persamaan. (5.91). Kami menganggap satu set⁹ reservoir kimia, masing-masing memiliki tetap suhu dan volume serta potensial kimia masing-masing μ_i untuk komponen kimia i . Kami menerapkan Persamaan. (6.38) ke sistem komposit yang memiliki total energi bebas Helmholtz F_{tot} dan terdiri dari sistem bunga dan semua waduk. Sistem total secara kimiawi ditutup dan kami melarang reaksi kimia, sehingga $N_i + N_{ri} = \text{konstan}$, di mana N_{ri} adalah jumlah mol komponen i di reservoirnya. Kemudian

$$\Delta F_{\text{tot}} = \Delta F + \sum_{i=1}^k \mu_{ri} \Delta N_{ri} = \Delta F - \sum_{i=1}^k \mu_{ri} \Delta N_i \quad (6.53)$$

⁹Reservoir tidak perlu sistem terpisah. Padahal, kriteria ini sering digunakan di mana sistem bunga adalah permukaan dan sebagian besar sistem adalah reservoir.

dimana untuk setiap reservoir, $dF_{ri} = \mu_{ri} dN_{ri}$, telah terintegrasi. Jika $\mu_{\text{saya}} = \mu_{ri}$, setidaknya di keadaan awal dan akhir, kita punya $F_{\text{tot}} = K$, jadi minimalisasi F_{tot} secara konstan T dan tidak ada pekerjaan eksternal yang sama dengan minimalisasi K pada T konstan, tidak ada pekerjaan eksternal dan potensial kimia konstan sama dengan yang ada di reservoir. Ini mengarah ke berikut ini kriteria:

Kriteria potensial Kramers: Kriteria untuk sistem termodinamika berada dalam kesetimbangan pada suhu konstan dan nilai konstan dari masing-masing potensi kimianya adalah bahwa potensi Kramersnya minimum sehubungan dengan variasi parameter ekstensif internalnya di bawah batasan tidak ada eksternal bekerja dan tidak ada bahan kimia reaksi.

Jika tidak ada reaksi kimia, sistemnya cukup sederhana sehingga totalnya konstan volume menjamin tidak ada pekerjaan eksternal, dan jika suhu sistem T dan bahan kimianya potensial $\{\mu_i\}$ dipertahankan konstan oleh reservoir eksternal, kriteria ekuilibriumnya potensi Kramers tereduksi menjadi minimalisasi potensi Kramers secara konstan suhu, volume konstan, dan potensi kimia konstan.

6.4 Ringkasan Kriteria

Untuk kasus di mana $V = 0$ jaminan $W = 0$, atau untuk konstanta p dimana satu-satunya pekerjaan eksternal adalah $p \, dV$ (jadi $W_{\text{ext}} = 0$), dan tidak ada reaksi kimia yang nilainya konstan dari $\{N_i\}$ menjamin bahwa sistem kimiawi tertutup, atau untuk konstanta $\{\mu_i\}$ dipaksakan oleh reservoir kimia eksternal, kriteria kesetimbangan dapat diringkas dengan mencatat terlebih dahulu variabel alami set10 yang menjadi tempat bergantung berbagai fungsi termodinamika. Untuk entropi dan potensial termodinamika yang dibahas di atas, set variabel ini adalah diringkas dalam Tabel 6–1.

Kemudian untuk kesetimbangan internal, S adalah maksimum, dan setiap potensial termodinamika adalah a minimum, sehubungan dengan variasi variabel ekstensif internalnya, dengan semua yang ditunjuk

Table 6–1 Natural Variable Sets of Thermodynamic Functions								
Function	Variable →	S	U	V	$\{N_i\}$	T	p	$\{\mu_i\}$
Entropy	S		x	x	x			
Internal Energy	U	x		x	x			
Helmholtz Free Energy	F			x	x	x		
Gibbs Free Energy	G				x	x	x	
Enthalpy	H	x			x		x	
Kramers (Grand) Potential	K			x		x		x

¹⁰Ini adalah himpunan variabel yang memberikan informasi lengkap tentang sistem, yaitu variabel ekstensif untuk U dan S dan variabel yang diperoleh transformasi Legendre dalam kasus F , G dan H . Untuk pembahasan lebih lanjut poin ini dalam konteks transformasi Legendre, lihat Callen [2, hlm. 137-145].

variabel dipertahankan konstan untuk keseluruhan sistem. Kami menekankan bahwa ini adalah alternatif kriteria ekuilibrium, masing-masing berlaku untuk batasan yang berbeda.

6.4.1 Kondisi Ekuilibrium

Tidak peduli kriteria mana yang diterapkan, kondisi ekuilibrium timbal balik subsistem dari sistem komposit akan sama dengan subsistem yang diturunkan dari entropi kondisi dalam Bagian 6.1.1. Untuk sistem komposit yang berisi lebih dari dua subsistem, sistem dapat dianggap berpasangan. Kondisi ini seragam, di seluruh seluruh sistem, dari suhu T , tekanan p , dan masing-masing potensial kimia μ_i . Untuk potensi, ini dapat dilihat dengan melakukan jenis variasi yang sama seperti pada Bagian 6.1.1 hanya untuk subset variabel yang tidak dibatasi. Untuk energi bebas Gibbs, misalnya, T dan p sudah seragam dan dianggap konstan oleh eksternal waduk, jadi hanya pertukaran dari $\{N_{\text{sub } i}\}$ di antara subsistem perlu dipertimbangkan. Ini mengarah pada keseragaman ini.

6.4.2 Perluasan Reaksi Kimia

Jika reaksi kimia diperbolehkan, seseorang harus kembali ke kriteria kesetimbangan yang memungkinkan variasi $\{N_i\}$ karena reaksi tersebut. Jadi, untuk menerapkan entropi kriteria untuk reaksi kimia tunggal, seseorang harus memvariasikan variabel kemajuan N^\sim yang muncul di Persamaan. (5.125). Kemudian menurut pembahasan Persamaan. (5.128), di sana akan menjadi kondisi tambahan $i \, \mu_i = 0$ yang harus dipenuhi oleh potensi kimia agar reaksi kimia itu berada dalam kesetimbangan. Kondisi yang sama akan berlaku untuk semua subsistem karena potensial kimianya harus seragam pada kesetimbangan. Ini kondisi tambahan akan menurunkan jumlah derajat kebebasan dalam aturan fase, Persamaan. (6.18), per satu. Jika ada reaksi kimia bebas c , aturan fasa adalah ambil bentuk yang dimodifikasi

$$f = (k - c) + 2 - n$$

(6.54)

dimana $\kappa - c \geq 1$ adalah banyaknya komponen kimia yang tidak bergantung. Lihat Darken dan Gurry [19, hal. 287] untuk diskusi aturan fase untuk berbagai kondisi, termasuk "beku reaksi," dalam konteks termokimia logam.

Persyaratan Stabilitas

Dalam Bab 6 kita membahas kriteria kesetimbangan termodinamika dari sistem terisolasi, yaitu bahwa entropinya, S , menjadi maksimal sehubungan dengan variasi variabel ekstensif internalnya. Jika Ξ adalah variabel ekstensif internal, maka $dS / d\Xi = 0$ pada kesetimbangan. Tetapi kondisi ini dapat berhubungan dengan titik refleksi maksimum, minimum atau horizontal dalam grafik S versus Ξ . Oleh karena itu kami harus memeriksa turunan yang lebih tinggi untuk memastikan bahwa S adalah maksimum lokal, dan perubahan terbatas $\Delta\Xi$ untuk memastikan apakah S adalah maksimum global. Dalam bab ini, kami memeriksa persyaratan untuk keseimbangan yang stabil, terutama yang berkaitan dengan stabilitas sistem homogen. Kami mengajukan pertanyaan apakah sistem yang homogen stabil sehubungan dengan pemecahan menjadi sistem komposit yang terdiri dari dua (atau lebih) subsistem, masing-masing dari yang homogen. Ini akan mengarah pada persyaratan mengenai ketergantungan fungsional S pada set lengkap variabel ekstensifnya.

Dalam Bab 6 kita juga membahas kriteria ekuilibrium dalam hal minimisasi energi internal, U , dan transformasi Legendre-nya, tunduk pada batasan keseluruhan yang sesuai pada sistem. Di sini sekali lagi, kriteria seperti $dU = 0$ dapat mengarah ke ekstrem, tetapi belum tentu minimal, dan kami harus memeriksa turunan yang lebih tinggi atau perubahan terbatas untuk memastikan persyaratan stabilitas. Pertimbangan serupa berlaku untuk kriteria stabilitas berdasarkan minimalisasi potensi termodinamika lain seperti F , G , dan H , tetapi beberapa variabel alami yang menjadi tempat bergantung potensi ini intensif, sehingga perilaku mereka sehubungan dengan stabilitas harus dipastikan dengan menghubungkan ke variabel ekstensif dengan cara Legendre berubah.

Pemeriksaan persyaratan ini juga akan menghasilkan informasi yang berguna tentang tanda berbagai besaran fisik, seperti kapasitas panas, dan kompresibilitas, serta ketidaksamaan yang membatasi besaran atau rasio relatif dari besaran ini.

7.1 Persyaratan Stabilitas untuk Entropi

Untuk mempermudah, kami menganggap sistem homogen yang memiliki entropi $S(U, V, N)$ dan mengasumsikan bahwa nilai konstanta U , V , dan N akan menjamin isolasi. Kami pertama-tama mengikuti Callen [2,hal.203] berdasarkan analisis oleh Griffiths [20] dan mengajukan pertanyaan apakah sistem ini stabil sehubungan dengan pemecahan menjadi dua subsistem homogen, masing-masing memiliki volume $V/2$ dan jumlah mol $N/2$, setiap memiliki energi $(U - \Delta U) / 2$ dan lainnya memiliki energi $(U + \Delta U) / 2$. Energi dari gabungan subsistem adalah $(1/2)(U - \Delta U) + (1/2)(U + \Delta U) = U$. Karena S adalah fungsi homogen derajat satu dalam variabel luas ini, entropi yang sesuai subsistemnya adalah $(1/2)S(U - \Delta U, V, N)$ dan $(1/2)S(U + \Delta U, V, N)$. Oleh karena itu, sistem homogen akan stabil sehubungan dengan pemutusan ini dengan proses yang tidak dapat diubah jika

$$(1/2)S(U - \Delta U, V, N) + (1/2)S(U + \Delta U, V, N) \leq S(U, V, N) \quad (7.1)$$

Persyaratan ini diwakili secara grafis pada Gambar 7–1. Dengan menulis ulang sisi kiri Persamaan. (7.1) dalam formulir

$$S(U - \Delta U, V, N) + (1/2)[S(U + \Delta U, V, N) - S(U - \Delta U, V, N)] \leq S(U, V, N) \quad (7.2)$$

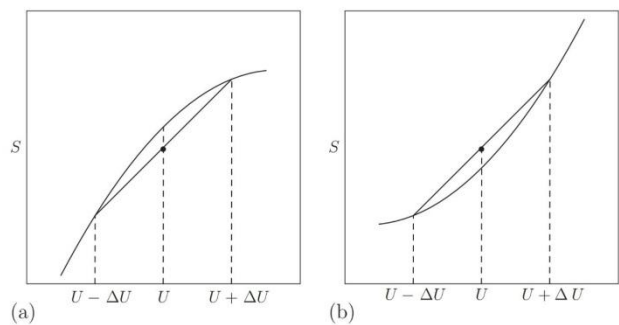
kami memverifikasi bahwa entropi sistem komposit terletak pada garis lurus (akor) yang bergabung $(1/2)S(U - \Delta U, V, N)$ dan $(1/2)S(U + \Delta U, V, N)$ di nilai U , di tengah-tengah antara $U - \Delta U$ dan $U + \Delta U$. Jadi, stabilitas untuk semua nilai U membutuhkan S menjadi **fungsi cekung** dari U (dilihat dari bawah). Dengan demikian, situasi pada Gambar 7–1a stabil, dan pada Gambar 7–1b tidak stabil. Tanda sama dengan di Persamaan. (7.2) akan sesuai dengan situasi stabilitas netral yang akan melibatkan proses reversibel hipotetis. Kami akan membahas kemungkinan ini di Bab 9 dan 10 sehubungan dengan transformasi fase.

Untuk perubahan sangat kecil $\Delta U \rightarrow \delta U$, kita dapat memperluas entropi dalam Persamaan (7.1) untuk mendapatkan

$$S(U \pm \delta U, V, N) = S(U, V, N) \pm S_U(U, V, N) \delta U + (1/2) S_{UU}(\delta U)^2 + ..., \tag{7.3}$$

dimana subskrip U merepresentasikan diferensiasi parsial.¹ Kemudian mengabaikan suku-suku dari urutan ketiga ke-2 dan lebih tinggi, Persamaan. (7.1) menjadi, setelah pembagian oleh $(\delta U)^2 / 2$,

$$S_{UU} \equiv \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, N} \leq 0 \tag{7.4}$$



GAMBAR 7–1 Kondisi untuk $S(U, V, N)$, diwakili oleh kurva padat, untuk stabilitas (a) atau ketidakstabilan (b). Agar stabil, $S(U, V, N)$ harus merupakan fungsi cekung dari U pada V dan N . yang tetap. Sistem komposit yang memiliki nilai U, V , dan N yang sama akan memiliki entropi yang diwakili oleh perpotongan akord dengan garis vertikal di U . (a) Stabil (cekung) dan (b) Tidak stabil (cembung).

Persamaan (7.4) adalah persyaratan untuk stabilitas lokal karena sesuai dengan perubahan yang sangat kecil. Jika $S_{UU} = 0$, kita dapat memeriksa turunan yang lebih tinggi. Misalnya, kita memerlukan $S_{UUU} = 0$ dan $S_{UUUU} < 0$, tetapi persyaratan seperti itu akan tetap bersifat lokal.

¹Dalam bab ini, subskrip yang menunjukkan turunan parsial menyiratkan himpunan variabel alami untuk setiap fungsi, secara eksplisit $S(U, V, N)$, $U(S, V, N)$, $H(S, p, N)$, $F(T, V, N)$, dan $G(T, p, N)$.

Situasi yang digambarkan pada Gambar 7-2 menjadi rumit karena S_{UU} turunan kedua mengubah tanda pada apa yang disebut titik spinodal U_{S1} dan U_{S2} . Wilayah antara titik U dan U jelas tidak stabil sehubungan dengan variasi terkecil δU . Sisa dari kurva tersebut stabil sehubungan dengan variasi yang sangat kecil. Keadaan antara U_1 dan U_{S1} dan antara U_{S2} , dan U_2 , di mana U_1 dan U_2 adalah titik singgung umum, lebih sulit untuk dianalisis karena analisis di atas membutuhkan nilai $U - \Delta U$ dan $U + \Delta U$ yang terletak secara simetris dan dapat menjangkau bagian yang jauh dari kurva.

Oleh karena itu, kami menggunakan analisis yang dimodifikasi berikut ini. Kami merepresentasikan entropi, energi internal, dan permol volume masing-masing dengan huruf kecil s, u , dan v . Sistem asli memiliki N mol, entropi $S(U, V, N) = Ns(u, v)$, energi internal Nu , dan volume Nv . Kami mempertimbangkan pemecahan ke sistem komposit yang terdiri dari dua sistem homogen, satu memiliki mol $(1 - f)N$ dan parameter intensif $u_1, v, s(u_1, v)$, dan yang lainnya memiliki mol fN dan parameter intensif $u_2, v, s(u_2, v)$, di mana

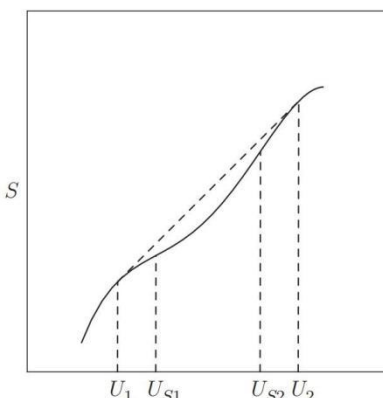
$$1 - f = \frac{u_2 - u}{u_2 - u_1} ; f = \frac{u - u_1}{u_2 - u_1} . \quad (7.5)$$

Tanpa kehilangan keumuman, kami mengambil $u_2 > u_1$. Volume sistem komposit adalah $N(1 - f)v + Nfv = V$ dan jumlah molnya adalah $N(1 - f) + Nf = N$. Ia memiliki energi

$$N(1 - f)u_1 + Nfu_2 = \frac{N}{u_2 - u_1} [(u_2 - u_1)u_1 + (u - u_1)u_2] = Nu = U. \quad (7.6)$$

Entropi dari subsistemnya adalah $(1 - f)Ns(u_1, v)$ dan $fNs(u_2, v)$. Setelah pembagian dengan N , persyaratan stabilitas menjadi

$$(1 - f)s(u_1, v) + fs(u_2, v) < s(u, v), \quad (7.7)$$



GAMBAR 7-2 $S(U, V, N)$ versus U dalam kondisi di mana beberapa status stabil secara lokal dan yang lainnya tidak stabil secara lokal. Status antara titik spinodal U_{S1} dan U_{S2} tidak stabil secara lokal dan status di luar titik ini stabil secara lokal. Tetapi negara bagian antara U_1 dan U_{S1} dan antara U_{S2} dan U_2 secara global tidak stabil, sehingga dapat bermetastabil.

yang bisa ditulis ulang

$$s(u_1, v) + \frac{u - u_1}{u_2 - u_1} [s(u_2, v) - s(u_1, v)] \leq s(u, v). \quad (7.8)$$

Persyaratan diwakili oleh Persamaan (7.8) ditunjukkan pada Gambar 7-3, dari sini kita melihat bahwa entropi per mol sistem komposit diwakili oleh perpotongan garis vertikal di u dengan tali yang menghubungkan titik-titik $s(u_1, v)$ dan $s(u_2, v)$, selama $u_2 > u > u_1$ terpenuhi. Kriteria ini menunjukkan bahwa persyaratan umum untuk stabilitas adalah cekungan $s(u, v)$ sebagai fungsi dari u pada v tetap. Karena $S(U, V, N) = Ns(u, v) = Ns(U/N, V/N)$, kita perkirakan untuk stabilitas bahwa $S(U, V, N)$ adalah fungsi cekung dari U pada V dan N tetap. Jadi keadaan pada Gambar 7-2 antara U_1 dan U_{S1} dan antara U_{S2} dan U_2 , meskipun stabil secara lokal, secara global tidak stabil dan disebut metastabil. Dengan membiarkan $u_1 = u - \delta u$, $u_2 = u + \delta u$ dan memperluas Persamaan (7.8) untuk δu kecil, seseorang memperoleh $\partial s / \partial u$ yang konsisten dengan Persamaan (7.4).

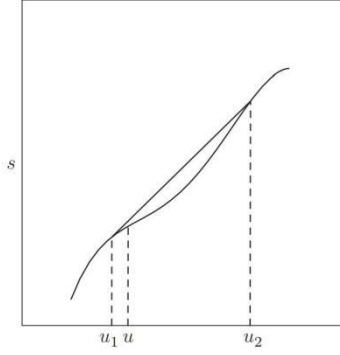
Kembali ke analisis umum $S(U, V, N)$, kita dapat menanyakan tentang stabilitas terhadap pemecahan menjadi dua subsistem homogen, masing-masing memiliki energi yang sama $U/2$ dan nomor mol $N/2$, tetapi volume yang berbeda $(V - \Delta V) / 2$ dan $(V + \Delta V) / 2$. Dengan alasan yang sama seperti di atas, stabilitas membutuhkan

$$(1/2)S(U, V - \Delta V, N) + (1/2)S(U, V + \Delta V, N) \leq S(U, V, N). \quad (7.9)$$

Untuk perubahan sangat kecil δV

$$S_{VV} \equiv \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U, N} \leq 0. \quad (7.10)$$

Alasan yang sama berlaku untuk perubahan N atau variabel ekstensif lainnya di mana S dapat bergantung.



GAMBAR 7–3 $s(u, v)$ versus u dalam kondisi di mana beberapa status stabil secara lokal dan yang lainnya tidak stabil secara lokal. Pada konstanta v , kita menguji keadaan pada u terhadap perpecahan menjadi sistem komposit yang terdiri dari keadaan yang memiliki energi molar u_1 dan u_2 yang tidak berjarak sama dari u . Entropi per mol sistem komposit terletak pada garis lurus pada posisi u dan melebihi $s(u, v)$ yang terletak pada kurva. Oleh karena itu, status di u tidak stabil secara global, meskipun stabil secara lokal.

Jika U dan V berbeda untuk subsistem, kita dapatkan

$$(1/2)S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) + (1/2)S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) \leq S(U, V, N). \quad (7.11)$$

Untuk perubahan sangat kecil dalam U dan V , Persamaan (7.11) menjadi

$$S_{UU}(\delta U)^2 + 2S_{UV}\delta U\delta V + S_{VV}(\delta V)^2 \leq 0, \quad (7.12)$$

dimana turunannya dievaluasi pada U, V, N . Persamaan Pengujian (7.12) untuk $\delta V = 0$ atau $\delta U = 0$ memulihkan $S_{UU} \leq 0$ dan $S_{VV} \leq 0$ seperti di atas. Namun untuk δV dan δU umum, kondisi baru muncul. Kita bisa menulis Persamaan. (7.12) dalam bentuk matriks

$$\begin{pmatrix} \delta U & \delta V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{UU} & S_{UV} \\ S_{UV} & S_{VV} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta U \\ \delta V \end{pmatrix} \leq 0, \quad (7.13)$$

yang melibatkan matriks simetris nyata yang dapat didiagonalisasi. Nilai eigennya λ memuaskan

$$\det \begin{pmatrix} S_{UU} - \lambda & S_{UV} \\ S_{UV} & S_{VV} - \lambda \end{pmatrix} = 0, \quad (7.14)$$

yang mengarah ke persamaan kuadrat dengan akar

$$\begin{aligned} \lambda_{\pm} &= \frac{S_{UU} + S_{VV}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{S_{UU} + S_{VV}}{2}\right)^2 + S_{UV}^2 - S_{UU}S_{VV}} \\ &= \frac{S_{UU} + S_{VV}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{S_{UU} - S_{VV}}{2}\right)^2 + S_{UV}^2}. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Dari bentuk kedua, kita melihat bahwa kedua akar adalah nyata, yang merupakan sifat umum nilai eigen dari matriks simetris riil. Dari bentuk pertama, dan mengingat bahwa $S_{UU} \leq 0$ dan $S_{VV} \leq 0$, kita melihat bahwa tidak ada akar positif asalkan

$$S_{UU}S_{VV} - S_{UV}^2 \geq 0. \quad (7.16)$$

Setelah diagonalisasi, Persamaan. (7.13) dapat ditulis ulang dalam formulir

$$\lambda_+(\delta X_1)^2 + \lambda_-(\delta X_2)^2 \leq 0$$

dimana $\lambda_{\pm} \leq 0$ dan δX_1 dan δX_2 adalah kombinasi linier dari δU dan δV yang dapat ditemukan dengan menghitung vektor eigen dari matriks tersebut. Jadi, $S_{UU} \leq 0$ dan $S_{VV} \leq 0$ bersama-sama dengan Persamaan (7.16) menjamin bahwa Persamaan (7.12) terpenuhi.² Mereka memastikan secara lokal bahwa permukaan S tidak akan berada di atas bidang singgung lokalnya. Callen [2,hal.206] mengacu pada Persamaan. (7.16) sebagai "kondisi melayang."

²Untuk prosedur alternatif yang akan mengarah ke Persamaan. (7.16), lihat Bagian 7.2.

Dengan prosedur yang mirip dengan yang digunakan untuk menurunkan Persamaan. (7.8), kita dapat menguji sistem dengan entropi $Ns(u, v)$ sehubungan dengan pemecahan menjadi gabungan dari tiga sistem yang memiliki entropi $Nf_1s(u_1, v_1)$, $Nf_2s(u_2, v_2)$, dan $Nf_3s(u_3, v_3)$, di mana f_1 , f_2 , dan f_3 adalah pecahan positif yang dijumlahkan menjadi satu, dipilih sedemikian rupa sehingga energi total dan volume total dikonservasi. Ini mengarah pada kriteria stabilitas formulir

$$f_1(u, v)s(u_1, v_1) + f_2(u, v)s(u_2, v_2) + f_3(u, v)s(u_3, v_3) \leq s(u, v), \quad (7.18)$$

dimana f memenuhi persamaan linier berikut:

$$\begin{aligned} f_1 + f_2 + f_3 &= 1 \\ f_1u_1 + f_2u_2 + f_3u_3 &= u \\ f_1v_1 + f_2v_2 + f_3v_3 &= v \end{aligned} \quad (7.19)$$

Kita bisa menggunakan aturan Cramer untuk menyelesaikan Persamaan (7.19) melalui determinan, tetapi ekspresi sebenarnya tidak praktis dan tidak diperlukan selama kita memperhatikan properti berikut. Sebuah solusi hanya mungkin jika determinan dari koefisien f_i bukanlah nol, yang akan menjadi benar jika titik (u_1, v_1) , (u_2, v_2) , dan (u_3, v_3) terletak pada simpul non-degenerasi segitiga dalam bidang u, v . Kita akan mengacu pada simpul-simpul ini masing-masing sebagai 1, 2, dan 3, dalam hal determinan tersebut sama dengan $2A_{123}$, di mana $A_{123} > 0$ adalah luas segitiga itu. Seperti yang ditunjukkan di bawah ini, titik (u, v) di mana $s(u, v)$ akan diuji stabilitasnya harus dipilih di dalam atau di segitiga itu. Dengan (u_1, v_1) , (u_2, v_2) , dan (u_3, v_3) tetap, f_i akan menjadi fungsi linier dari u dan v yang dapat ditulis dalam bentuk $f_i(u, v)$, seperti yang telah ditunjukkan pada Persamaan. (7.19); selanjutnya, mereka akan memenuhi

$$f_i(u_j, v_j) = \delta_{ij}; f_i(u_0, v_0) = A_{0jk}/A_{123}, \quad (7.20)$$

di mana δ_{ij} adalah delta Kronecker, i, j, k , adalah permutasi siklik 123, dan kuantitas A_{0jk} adalah luas segitiga yang dijelaskan di bawah ini. Anggota pertama Persamaan. (7.20) mengikuti aturan Cramer karena determinan matriks yang memiliki dua kolom identik adalah nol. Jika titik (u_0, v_0) disebut sebagai titik nol, aturan Cramer juga dapat digunakan untuk menunjukkan bahwa A_{0jk} adalah luas segitiga $0jk$. Konsisten dengan $A_{123} > 0$, daerah $A_{0jk} \geq 0$ positif sepanjang (u_0, v_0) terletak di dalam atau di segitiga 123. Jika (u_0, v_0) berada di luar segitiga 123, setidaknya salah satu f_i akan negatif, yang tidak bisa diterima. Lihat Gambar 8-11 yang berkaitan dengan masalah isomorfus.

Dari sifat-sifat $f_i(u, v)$ ini, dapat disimpulkan bahwa sisi kiri Persamaan. (7.18) merepresentasikan bidang yang melewati titik-titik $s(u_1, v_1)$, $s(u_2, v_2)$, dan $s(u_3, v_3)$. Oleh karena itu, secara geometris, kriteria stabilitas global diwakili oleh Persamaan. (7.18) menyatakan bahwa $s(u, v)$ terletak di atas atau di bidang mana pun. Dengan kata lain, untuk stabilitas $s(u, v)$ harus merupakan 'fungsi cekung' dari u dan v . Jika $s(u, v)$ melanggar Persamaan. (7.18) untuk bidang seperti itu, status tersebut akan secara global tidak stabil, tetapi akan stabil secara lokal jika Persamaan. (7.12) memenuhi

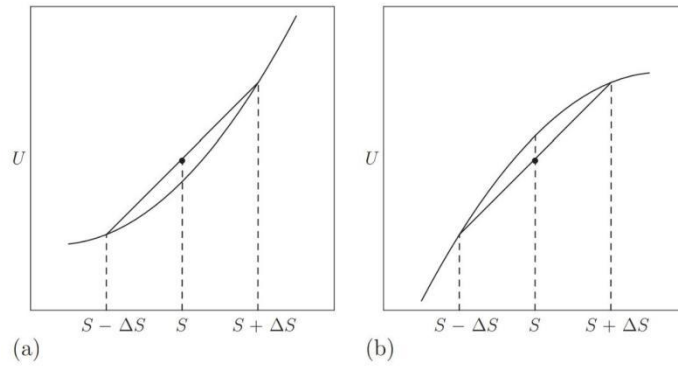
7.2 Persyaratan Stabilitas untuk Energi Dalam

Kita dapat menetapkan persyaratan yang sama untuk stabilitas dalam hal energi internal U karena pada kesetimbangan minimum pada entropi konstan dan variabel ekstensif lainnya. Misalnya, untuk $U(S, V, N)$ kami memiliki persyaratan stabilitas

$$(1/2)U(S - \Delta S, V, N) + (1/2)U(S + \Delta S, V, N) \leq U(S, V, N), \quad (7.21)$$

yang untuk perubahan terkecil di S memberikan kondisi lokal

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, N} \geq 0. \quad (7.22)$$



Gambar 7–4 Kondisi untuk $U(S, V, N)$, diwakili oleh kurva padat, untuk stabilitas (a) atau ketidakstabilan (b). Agar stabil, $U(S, V, N)$ harus merupakan fungsi cembung dari S pada V dan N . Yang tetap. Sebuah variabel komposit yang memiliki nilai S , V dan N yang sama akan memiliki energi yang diwakili oleh perpotongan tali busur. Dengan garis variabel di S . (a) Stabil (cembung) dan (b) Tidak stabil (cekung).

Persamaan serupa akan diterapkan untuk variabel ekstensif lainnya V dan N di mana U bergantung. Jadi, untuk stabilitas, U adalah **fungsi konveks** dari S , V dan N (dan variabel ekstensif lainnya untuk variabel yang lebih rumit). Persyaratan ini ditunjukkan secara grafis pada Gambar 7–4.

Jika S dan V adalah anggota yang berbeda dari variabel komposit, diperlukan stabilitas

$$(1/2)U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) + (1/2)U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) \leq U(S, V, N). \quad (7.23)$$

Untuk perubahan sangat kecil, Persamaan. (7.23) menghasilkan persyaratan stabilitas

$$U_{SS}(\delta S)^2 + U_{VV}(\delta V)^2 + 2U_{SV}\delta S\delta V \geq 0. \quad (7.24)$$

Kita dapat melanjutkan seperti dalam kasus Persamaan. (7.12) untuk memeriksa nilai eigen dan untuk menemukan kondisi bahwa keduanya tidak negatif. Selain $U_{SS} \geq 0$ dan $U_{VV} \geq 0$, hal ini menyebabkan pada kondisi fluting

$$\mathcal{D} \equiv U_{SS}U_{VV} - U_{SV}^2 \geq 0, \quad (7.25)$$

yang memiliki pengertian yang sama tentang ketidaksetaraan seperti Persamaan. (7.16). Kita juga bisa menyimpulkan Persamaan. (7.25) dengan metode lain sebagai berikut. Kami mengalikan Persamaan. (7.24) dengan kuantitas non-negatif U_{SS} untuk disimpulkan

$$(U_{SS}\delta S + U_{SV}\delta V)^2 + \mathcal{D}(\delta V)^2 \geq 0. \quad (7.26)$$

Untuk δV tertentu, suku pertama dapat dibuat sama dengan nol dengan pilihan δS , sehingga jangka waktu harus non-negatif, sehingga menghasilkan Persamaan. (7.25). Apalagi jika Persamaan. (7.25) memegang, Persamaan (7.26) selalu terpenuhi, jadi Persamaan. (7.25) baik perlu dan cukup. Teknik serupa dapat diterapkan untuk menganalisis Persamaan. (7.12); dalam hal ini, yang pertama kali berlipat ganda oleh S_{UU} kuantitas non-positif yang membalikkan pengertian ketidaksetaraan. Jadi,

$$(S_{UU}\Delta U + S_{UV}\Delta V)^2 + (S_{UU}S_{VV} - S_{UV}^2)(\Delta V)^2 \geq 0, \quad (7.27)$$

yang menghasilkan Persamaan. (7.16). Untuk energi internal kita juga bisa melakukan prosedur yang sama yang mengarah ke Persamaan. (7.18), menghasilkan persyaratan stabilitas

$$g_1(s, v)u(s_1, v_1) + g_2(s, v)u(s_2, v_2) + g_3(s, v)u(s_3, v_3) \geq u(s, v). \quad (7.28)$$

Di sini, pecahan $g_i(s, v)$ adalah fungsi linier dari s dan v yang memenuhi $g_i(s_j, v_j) = \delta_{ij}$. Persamaan (7.28) menunjukkan bahwa $u(s, v)$ harus berada di bawah setiap bidang yang diwakili oleh sisi kirinya, sehingga $u(s, v)$ harus merupakan **fungsi konveks** untuk stabilitas global.

7.3 Persyaratan Stabilitas untuk Potensi Lain

Kita juga dapat memperoleh persyaratan stabilitas untuk potensi lain, seperti H , F , dan G , yang merupakan transformasi Legendre U . Perbedaan penting muncul, karena beberapa variabel alami yang menjadi tempat bergantung fungsi-fungsi ini intensif.

7.3.1 Entalpi

Untuk entalpi $H(S, p, N)$, stabilitas membutuhkan

$$(1/2)H(S - \Delta S, p, N) + (1/2)H(S + \Delta S, p, N) \leq H(S, p, N), \quad (7.219)$$

Untuk perubahan terkecil S , persyaratan stabilitas lokal adalah

$$H_{SS} := \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{p, N} \geq 0. \quad (7.30)$$

Tetapi tidak ada persamaan yang dianalogikan dengan Persamaan. (7.29) melibatkan perubahan Δp karena p intensif dan oleh karena itu harus sama di setiap anggota sistem komposit yang kita bandingkan dengan $H(S, p, N)$. Oleh karena itu, kami menyimpulkan ketidaksamaan untuk H_{pp} dengan menghubungkan turunan parsial dari transformasi Legendre U . Seperti yang ditunjukkan di Bagian 5.5, kita punya

$$H_{SS} := \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_{S, N} = -\frac{1}{U_{VV}} \leq 0. \quad (7.31)$$

Jadi untuk stabilitas lokal, H adalah fungsi konveks lokal dari variabel ekstensif S tetapi fungsi cekung lokal dari variabel intensif p . Sebagai hasil dari ini, kondisi fluting $H_{SS}H_{pp} - H_{Sp}^2 \leq 0$ adalah benar secara default karena kedua syarat itu non-positif. Fakta bahwa ketidaksetaraan ini memiliki pengertian yang benar juga dapat dilihat sebagai berikut. Kami menekan N untuk kesederhanaan notasi. Maka $(\partial U / \partial S)_V = T = (\partial H / \partial S)_p$, jadi

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \right]_V = H_{SS} + H_{Sp} \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (7.31)$$

Tapi

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = -\frac{(\partial V / \partial S)_p}{(\partial V / \partial p)_S} = -\frac{H_{Sp}}{H_{pp}}. \quad (7.32)$$

Jadi

$$U_{SS} = \frac{H_{SS}H_{pp} - H_{Sp}^2}{H_{pp}}. \quad (7.33)$$

Karena $U_{SS} \geq 0$, $H_{SS} \geq 0$, dan $H_{pp} \leq 0$, kita secara konsisten melihat bahwa $H_{SS}H_{pp} - H_{Sp}^2 \leq 0$.

Dengan cara yang sama, kami dapat menunjukkannya

$$H_{SS} = \frac{U_{SS}U_{VV} - U_{SV}^2}{U_{VV}} = \frac{\mathcal{D}}{U_{VV}}, \quad (7.34)$$

jadi fakta bahwa $\mathcal{D} \geq 0$ dapat disimpulkan dari $H_{SS} \geq 0$ dan $U_{VV} \geq 0$. Secara umum semua kondisi fluting dapat disimpulkan dari kondisi pada turunan kedua bukan campuran asalkan transformasi Legendre yang sesuai dipertimbangkan.

7.3.2 Helmholtz Free Energy

Untuk energi bebas Helmholtz $F(T, V, N)$, kita memiliki persamaan yang analog dengan Persamaan. (7.29) tetapi melibatkan V dan ini mengarah langsung ke persyaratan lokal $F_{VV} \geq 0$. Kami juga memiliki $F_{TT} = -1/U_{SS} \leq 0$. Jadi untuk stabilitas lokal, F adalah fungsi konveks lokal dari variabel

ekstensif V dan cekung lokal fungsi dari variabel intensif T . Dengan metode yang mirip dengan yang dibahas untuk entalpi, kami memiliki persyaratan stabilitas lokal

$$U_{VV} = \frac{F_{VV}F_{TT} - F_{VT}^2}{F_{TT}} \quad (7.36)$$

jadi $F_{VV}F_{TT} - F_{VT}^2 \leq 0$, yang bukan merupakan kontes karena $F_{TT} \leq 0$ jadi kedua istilah tersebut non-positif. Kami juga punya

$$F_{VV} = \frac{\mathcal{D}}{U_{SS}} \geq 0 \quad (7.37)$$

redundansi lain.

7.3.3 Energi Bebas Gibbs

Untuk energi bebas Gibbs $G(T, p, N)$, baik T dan p intensif, sehingga persyaratan stabilitas lokal yang melibatkan turunannya harus diperoleh secara tidak langsung dari . perubahan Legendre nya. Kita miliki $G_{TT} = -1 / H_{SS} \leq 0$ dan $G_{pp} = -1 / F_{VV} \leq 0$ seperti yang diantisipasi untuk keduanya turunan parsial kedua utama sehubungan dengan variabel intensif. Dalam hal ini, file kondisi seruling memang tidak sepele. Ini paling mudah terkait dengan turunan F atau H , yang berbeda darinya dengan satu transformasi Legendre. Jadi kita bisa menggunakan keduanya

$$F_{TT} = \frac{G_{TT}G_{pp} - G_{Tp}^2}{G_{pp}} \quad (7.38)$$

Atau

$$H_{pp} = \frac{G_{TT}G_{pp} - G_{Tp}^2}{G_{TT}} \quad (7.39)$$

salah satunya menunjukkan kalau

$$G_{TT}G_{pp} - G_{Tp}^2 \geq 0. \quad (7.40)$$

Perhitungan³ yang agak lebih melibatkan menunjukkan bahwa $G_{pp} = -U_{SS} / \mathcal{D}$, $G_{TT} = -U_{VV} / \mathcal{D}$, dan $G_{Tp} = -U_{SV} / \mathcal{D}$ yang menghasilkan

$$G_{TT}G_{pp} - G_{Tp}^2 = \frac{1}{U_{SS}U_{VV} - U_{SV}^2} \geq 0, \quad (7.41)$$

jadi dua kondisi fluting non-biasa hanyalah timbal balik satu sama lain.

7.3.4 Ringkasan Persyaratan Stabilitas

Dengan cara yang mirip dengan yang dibahas di atas, kita dapat memperluas persyaratan stabilitas ke sejumlah ariable. Untuk stabilitas ariab yang homogen:

- Entropi, S , harus merupakan fungsi cekung dari ariable ekstensif alaminya.
- Energi dalam, U , harus berupa fungsi konveks dari ariable ekstensif alaminya.
- Transformasi Legendre dari U , seperti H , F , dan G , harus merupakan fungsi konveksnya variabel ekstensif alami dan fungsi cekung dari variabel intensif alaminya.

Kami tidak membahas fungsi Massieu, yang merupakan transformasi entropi Legendre, tetapi mereka harus merupakan fungsi cekung dari variabel ekstensif dan fungsi konveksnya variabel intensif mereka.

Kondisi beralur melibatkan turunan parsial campuran, tetapi selalu berlebihan persyaratan pada turunan parsial kedua non-campuran dari S, U, atau beberapa transformasi Legendre dari U.

Dimungkinkan untuk mempertimbangkan fungsi termodinamika, mungkin berasal dari beberapa model, yang persyaratan stabilitas lokal benar untuk beberapa rentang variabel tetapi untuk yang dilanggar persyaratan untuk stabilitas global. Situasi seperti itu bisa terjadi kapan fase yang berbeda dari sistem komposit berada dalam kesetimbangan tetapi di mana fase transisi dapat terjadi. Kami akan mengilustrasikan hal ini di Bab 9 dengan menggunakan model van der Waals.

Dalam menerapkan persyaratan di atas, sangat penting untuk diperhatikan bahwa mereka hanya berlaku untuk fungsi termodinamika ekstensif dan variabel alami, ekstensif dan intensif, di mana mereka bergantung. Apalagi jika seseorang menggunakan „kepadatan“ beberapa ekstensif variabel, seperti energi bebas Helmholtz per mol, $f = F / N$, ditemukan bahwa $df = -s dT - p dv$ di mana $v = V / N$ juga merupakan „massa jenis“, yaitu volume per mol. Meskipun f dan v memang intensif, mereka tetap berperilaku dari sudut pandang stabilitas seperti itu variabel ekstensif F dan V dari mana mereka berasal. Dengan kata lain, $(\partial^2 f / \partial v^2 T) \geq 0$ untuk stabilitas lokal, sesuai dengan f sebagai fungsi cembung dari v , seperti F adalah cembung fungsi V . Tapi T bukan „kepadatan“ jadi $(\partial^2 f / \partial T^2 v) \leq 0$ untuk stabilitas lokal, artinya f merupakan fungsi cekung dari T . Keanehan ini muncul karena kondisi stabilitas setempat untuk variabel intensif seperti T diturunkan dari transformasi Legendre, bukan membagi sistem menjadi beberapa bagian yang memiliki nilai T berbeda, seperti yang dilakukan untuk V .

³Misalnya $G_{TT} = -1/(\partial U_S/\partial S)_p$, $(\partial U_S/\partial S)_p = U_{SS} + U_{SV} (\partial V/\partial S)_p$, dan $(\partial V/\partial S)_p = -U_{VS}/U_{VV}$.

7.4 Konsekuensi Persyaratan Stabilitas

Dengan menggunakan persyaratan stabilitas yang diturunkan sebelumnya, kita dapat menyimpulkan beberapa hubungan yang berguna tentang tanda dan besaran relatif dari beberapa sifat fisik yang dapat diukur dari fase homogen yang stabil. Jadi

$$U_{SS} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} = T/C_V \geq 0 \quad (7.42)$$

jadi kapasitas kalor pada volume konstan $C_V \geq 0$. Demikian pula

$$H_{SS} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{p,N} = T/C_p \geq 0 \quad (7.43)$$

jadi kapasitas panas pada tekanan konstan $C_p \geq 0$. Juga

$$F_{VV} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} = 1/(V_{\kappa T}) \geq 0 \quad (7.44)$$

jadi kompresibilitas isothermal $\kappa_T \geq 0$. Dari Persamaan. (5.32) kita miliki

$$C_p - C_V = TV\alpha^2/\kappa_T \quad (7.45)$$

Jadi

$$C_p \geq C_V \geq 0. \quad (7.46)$$

Kita dapat mendefinisikan kompresibilitas pada entropy⁴ konstan dengan relasi

³Misalnya $G_{TT} = -1/(\partial U_S/\partial S)_p$, $(\partial U_S/\partial S)_p = U_{SS} + U_{SV} (\partial V/\partial S)_p$, dan $(\partial V/\partial S)_p = -U_{VS}/U_{VV}$.

$$\kappa_S := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} . \quad (7.47)$$

Karena $U_{VV} = -(\partial p / \partial V)_{S,N} \geq 0$, kita melihat bahwa $\kappa_S \geq 0$. Ini dapat dikaitkan dengan κ_T sebagai berikut. Kita miliki (dengan konstan N ditekan untuk kesederhanaan)

$$V\kappa_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \quad (7.48)$$

Jadi

$$\kappa_S = \kappa_T - \alpha \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \quad (7.49)$$

Kemudian dari $(\partial T / \partial p)_S (\partial p / \partial S)_T (\partial S / \partial T)_p = -1$ kita simpulkan

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = -\frac{(\partial S / \partial p)_T}{(\partial S / \partial T)_p} = \frac{V\alpha}{C_p/T}, \quad (7.50)$$

dimana hubungan Maxwell $(\partial S / \partial p)_T = (\partial V / \partial T)_p$ dari diferensial dG telah digunakan. Menggabungkan hubungan ini memberi

$$\kappa_T - \kappa_S = TV\alpha^2/C_p. \quad (7.51)$$

Karena itu kita lihat

$$\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0. \quad (7.52)$$

⁴Ini terkadang disebut kompresibilitas adiabatik, tetapi sebenarnya isentropik.

Faktanya, kombinasi Persamaan. (7.45) dan (7.51) memberikan hubungan yang menarik

$$\kappa_S/\kappa_T = C_v/C_p. \quad (7.53)$$

Untuk derivasi alternatif Persamaan. (7.53) yang melibatkan Jacobian, lihat Lampiran B.

7.5 Perluasan Banyak Variabel

Sejumlah hubungan lain dapat diturunkan dengan cara yang sama seperti yang diilustrasikan di atas. Kami mengilustrasikan ini dimulai dengan energi internal sebagai fungsi dari banyak fungsi ekstensif variabel. Jika kita menulis dU dalam bentuk

$$dU = \sum_{j=1}^n p_j dE_j \quad (7.54)$$

di mana E_j adalah variabel ekstensif dan p_j adalah variabel intensif konjugasi, stabilitas lokal terhadap satu variabel akan membutuhkan

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial E_i^2} \right)_{\{E_i'\}} = \left(\frac{\partial p_i}{\partial E_i} \right)_{\{E_i'\}} \geq 0, \quad (7.55)$$

dimana $\{E_i'\}$ adalah himpunan $\{E_i\}$ dengan E_i hilang. Jika semua variabel ekstensif diizinkan berubah dengan jumlah yang sangat kecil, generalisasi kondisi stabilitas lokal Persamaan. (7.24) adalah

$$\sum_{ij} \delta U_i U_{ij} \delta U_j \geq 0; U_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_j} = U_{ji} \quad (7.56)$$

Dalam hal ini, kita dapat melanjutkan untuk mendiagonalisasi matriks simetris riil $U = \{U_{ij}\}$ Persamaan. (7.56) akan menjadi

$$\sum_i \lambda_i (\delta X_i)^2 \geq 0 \quad (7.57)$$

dengan λ_i adalah nilai eigennya dan δX_i adalah kombinasi linier dari δU_j yang bergantung pada vektor eigen dari U . Kondisi untuk semua nilai eigen dari U menjadi positif pasti adalah itu penentu dari semua anak di bawah umur utamanya pasti positif. Minor utamanya dari orde r adalah matriks simetris bujursangkar yang diperoleh dari $\{U_{ij}\}$ dengan menghilangkan semua barisnya untuk $i > r$ dan semua kolomnya untuk $j > r$. Jika U adalah matriks $n \times n$, ada n minor, yang terbesar adalah seluruh matriks U . Untuk kasus sederhana di mana hanya δU_1 dan δU_2 bukan nol, minor orde $r = 1$ menghasilkan $U_{11} > 0$ dan minor orde $r = 2$ memberikan $U_{11}U_{22} - U_{12}^2 > 0$, sesuai dengan Persamaan. (7.25).

Untuk entropi sebagai fungsi dari banyak variabel luas, lokal yang sesuai kriteria stabilitas sedikit lebih rumit. Dalam hal ini, seseorang menginginkan nilai eigen dari matriks tersebut $\{S_{ij}\}$ menjadi non-positif. Agar nilai eigen seperti itu menjadi pasti negatif, dibutuhkan determinan dari minor utama dari urutan ganjil menjadi negatif dan dari urutan genap menjadi positif. Jadi, jika hanya δS_1 dan δS_2 yang bukan nol, dibutuhkan $S_{11} < 0$ tetapi $S_{11}S_{22} - S_{12}^2 > 0$, dalam perjanjian dengan Persamaan. (7.16).

Jika kita mempertimbangkan transformasi Legendre

$$\mathcal{L} = U - \sum_{k=r+1}^n E_k dp_k \quad (7.59)$$

kita dapatkan baik persyaratan stabilitas tipe

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial E_j} = \left(\frac{\partial p_j}{\partial E_j} \right)_{\{E'_j\}, \{p_k\}} \geq 0; j = 1, \dots, r; k = r + 1, \dots, n, \quad (7.60)$$

Atau

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_k} = - \left(\frac{\partial p_k}{\partial E_k} \right)_{\{E_j\}, \{p'_k\}} \leq 0; j = 1, \dots, r; k = r + 1, \dots, n. \quad (7.61)$$

Perbandingan Persamaan. (7.60) dengan Persamaan. (7.55) menunjukkan bahwa turunan parsial dari variabel intensif sehubungan dengan variabel ekstensif konjugasi adalah non negatif, tetapi variabel yang berbeda dapat dipertahankan konstan dalam diferensiasi parsial. Misalnya, $(\partial \mu_j / \partial N_j)_{S, V, \{N_j\}} \geq 0$ tapi juga $(\partial \mu_j / \partial N_j)_{S, P, \{N_j\}} \geq 0, (\partial \mu_j / \partial N_j)_{T, V, \{N_j\}} \geq 0$, dan $(\partial \mu_j / \partial N_j)_{T, P, \{N_j\}} \geq 0$ mengikuti dari pertimbangan U, H, F , dan G .

7.6 Prinsip Le Chatlier dan Le Chatlier-Braun

Sebelum meninggalkan masalah stabilitas, kami menyebutkan beberapa prinsip umum yang mengatur pendekatan sistem untuk ekuilibrium. Yang pertama, karena Le Chatlier, menyatakan bahwa jika ada variabel ekstensif berfluktuasi dari nilai ekuilibriumnya, variabel intensif konjugatnya akan berubah sedemikian rupa untuk mengembalikan variabel ekstensif itu ke nilai ekuilibriumnya. Kedua, menurut Le Chatlier-Braun, menyatakan bahwa jika beberapa variabel ekstensif berfluktuasi dan juga menghasilkan perubahan dalam variabel intensif non-konjugasi, proses induksi sekunder terjadi sedemikian rupa untuk menentang perubahan dalam variabel intensif konjugasi yang terkait dengan variabel ekstensif asli. Jadi, setiap fluktuasi keadaan stabil akan cenderung terjadi membusuk sedemikian rupa untuk mengembalikan nilai keseimbangan. Untuk perawatan formal, lihat Landau dan Lifshitz [7, hal. 63] atau Callen [2, hal. 212].

Ekuilibrium Fase Monokomponen

Dalam Bab ini, kita memeriksa kesetimbangan untuk sistem monokomponen untuk kasus sederhana di mana fase padat hanya memiliki satu struktur kristal. Situasi tersebut dapat dijelaskan dengan menggunakan diagram fase pada bidang T, p , seperti yang digambarkan pada Gambar 8–1. Diagram ini membagi bidang menjadi beberapa daerah di mana fase padat (S), cair (L), dan uap (V) stabil. Oleh karena itu, satu-satunya garis yang muncul pada diagram adalah kurva di mana pasangan fase-fase ini berada dalam kesetimbangan. Ini disebut kurva koeksistensi dan kita dapat melanjutkan untuk mengembangkan persamaan yang menjelaskannya.

Menurut termodinamika sistem monokomponen terbuka, kondisi fase dalam kesetimbangan (lihat Bab 6) adalah memiliki suhu T yang sama, tekanan p yang sama, dan potensial μ kimia yang sama. Namun menurut Persamaan. (5.45), persamaan Gibbs-Duhem, variabel-variabel ini tidak independen dan potensial kimia $\mu(T, p)$ dapat dianggap sebagai fungsi suhu dan tekanan. Fungsi ini tidak sama untuk fase yang berbeda, jadi kurva koeksistensi diberikan oleh persamaan berikut:

$$\mu_S(T, p) = \mu_L(T, p), \text{ kurva koeksistensi padat-cair,} \quad (8.1)$$

$$\mu_S(T, p) = \mu_V(T, p), \text{ kurva koeksistensi uap-padat,} \quad (8.2)$$

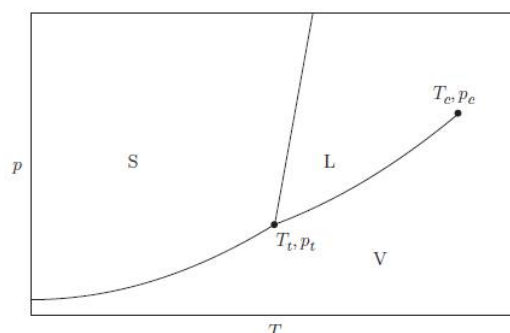
$$\mu_L(T, p) = \mu_V(T, p), \text{ kurva koeksistensi uap-cair.} \quad (8.3)$$

Menurut aturan fase Gibbs untuk sistem monokomponen, jumlah derajat kebebasan termodinamika adalah $3-n$ di mana n adalah jumlah fase. Wilayah fase tunggal, seperti padatan, diwakili oleh suatu area; dengan demikian, $n = 1$ dan ada dua derajat kebebasan, p dan T , yang dapat dipilih secara independen di seluruh area ini. Setiap panjang kurva koeksistensi, $p = 2$ ada satu derajat kebebasan di sepanjang kurva ini. Jadi, jika T ditentukan, p diketahui dari kurva. Untuk kesetimbangan uap-padat atau padat-cair, tekanan uap yang sesuai untuk nilai T tertentu dikenal sebagai tekanan uap. Jika $n = 3$, maka tidak ada derajat kebebasan; ini terjadi pada titik yang dikenal sebagai titik tripel di mana padat, cair, dan uap berada dalam kesetimbangan timbal balik satu sama lain. Jadi kita punya

$$\mu_S(T, p) = \mu_L(T, p) = \mu_V(T, p), \quad \text{tiga poin.} \quad (8.4)$$

Persamaan (8.4) mewakili dua persamaan dalam dua variabel yang tidak diketahui; solusinya menentukan T_t dan p_t , koordinat unik dari titik tripel. Ternyata kurva koeksistensi uap-cairan sebenarnya berakhir pada titik T_c dan p_c yang dikenal sebagai titik kritis. Jadi,

1Uap adalah fase gas yang dapat dikondensasikan menjadi cair atau padat. Kadang-kadang kata "gas" digunakan secara bergantian dengan "uap", tetapi gas ideal tidak dapat mengalami transformasi fase.



Gambar 8–1 Sketsa (bukan skala) diagram fase untuk sistem monokomponen. Kurva tersebut adalah kurva koeksistensi pasangan fase padat (S), cair (L), dan uap (V). Ketiga fase tersebut saling berdampingan dalam ekuilibrium timbal balik pada titik tripel T_t, p_t . Kurva koeksistensi uap-cair berakhir pada titik kritis T_c, p_c . Diagram ini berkenaan dengan kasus biasa di mana volume molar zat padat lebih kecil dari cairan yang membeku. Lihat Gambar 8–3 untuk kasus yang tidak biasa.

untuk $T > T_c$ atau $p > p_c$, cairan dan uap menjadi tidak bisa dibedakan. Pada Bab 9 kita akan melihat bagaimana perilaku seperti itu mengikuti model fluida van der Waals.

Diagram fase untuk sistem monokomponen dapat memiliki variasi yang sangat banyak karena padatan kristal dapat memiliki struktur kristal yang berbeda, masing-masing dianggap sebagai fasa. Misalnya, jika padatan dapat memiliki dua struktur kristal, katakanlah α dan β , maka akan ada lebih dari satu titik tripel, misalnya, untuk kesetimbangan antara (α , L, V) dan (α , β , L). Lihat deHoff [21, bab 7] untuk beberapa contoh spesifik serta detail geometris permukaan potensial kimia.

8.1 Persamaan Clausius-Clapeyron

Kami melanjutkan untuk mencari persamaan diferensial untuk salah satu kurva koeksistensi; kami memilih kurva koeksistensi uap-cair sebagai contoh spesifik. Kami mengambil diferensial Persamaan (8.3) untuk mendapatkan

$$\left(\frac{\partial \mu_L}{\partial T}\right)_\rho dT + \left(\frac{\partial \mu_L}{\partial \rho}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu_V}{\partial T}\right)_\rho dT + \left(\frac{\partial \mu_V}{\partial \rho}\right)_T dp \quad (8.5)$$

Derivatif dalam Persamaan (8.5) dapat diidentifikasi dengan mencatat untuk sistem monokomponen bahwa potensial kimia μ sama dengan $g := G/N$, energi bebas Gibbs per mol. Ini mengikuti karena persamaan Euler hanya $G = \mu N$ untuk sistem monokomponen. Karena $dG = -S dT + V dp + \mu dN$, kami dengan mudah memverifikasi itu

$$d\mu = dg = -s dT + v dp, \quad \text{sistem monokomponen,} \quad (8.6)$$

di mana s adalah entropi per mol dan v adalah volume per mol. Jadi,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_\rho = -s; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right)_T = v; \quad (8.7)$$

kemudian, Pers. (8.5) menjadi

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_V - s_L}{v_V - v_L} \quad (8.8)$$

Kita selanjutnya dapat mengubah Persamaan. (8.8) dengan mengingat bahwa $G = H - TS$ sehingga $g = h - Ts$ di mana h adalah entalpi per mol. Jadi

$$\mu = h - Ts, \quad \text{Monocomponent System} \quad (8.9)$$

Persamaan. (8.3) menjadi

$$s_V - s_L = \frac{h_V - h_L}{T} \quad (8.10)$$

di sepanjang kurva koeksistensi. Kuantitas $h_V - h_L$ adalah kalor laten penguapan per mol dari cairan ke uap. Demikian pula, kuantitas $s_V - s_L$ adalah entropi penguapan per mol dari cair ke uap. Menurut Persamaan. (8.3), μ kontinu pada kurva koeksistensi. Tetapi turunan parsial pertamanya $-s$ dan v tidak kontinu. Mereka telah berpindah dari cair ke uap yang terkait dengan Persamaan. (8.10). Jadi, ternyata $s_V - s_L$ dan $h_V - h_L$ adalah besaran positif. Substitusi Persamaan. (8.10) menjadi Persamaan 2. (8.8) mengarah ke

$$\frac{dp}{dT} = \frac{h_V - h_L}{T(v_V - v_L)} \quad (8.11)$$

yang dikenal sebagai **persamaan Clausius-Clapeyron**. Ini adalah persamaan diferensial untuk kurva koeksistensi uap-cairan. Ini umumnya lebih berguna daripada Persamaan. (8.3) karena besaran di sisi kanan Persamaan. (8.11) lebih dipahami daripada μ itu sendiri dan dapat diukur secara eksperimental. Karena $v_V - v_L > 0$, kurva tekanan uap p berbanding T memiliki kemiringan positif, sehingga tekanan uap jelas meningkat dengan meningkatnya T . Untuk mendapatkan bentuk sebenarnya dari kurva tekanan uap, kita harus mengetahui bagaimana $h_V - h_L$ dan $v_V - v_L$ bergantung pada T dan v . Persamaan dengan bentuk yang sama berlaku untuk kurva koeksistensi lainnya.

8.1.1. Perkiraan Kurva Tekanan Uap

Kita dapat mengintegrasikan Persamaan. (8.11) dengan membuat perkiraan berikut:

- Panas laten $\Delta h = h_V - h_L$ adalah konstanta positif.
- Volume molar uap jauh lebih besar dari pada cairan, jadi $v_V - v_L \approx v_V$.
- Kita dapat memperkirakan volume uap dengan menggunakan hukum gas ideal, $v_V \approx RT/p$.

Perkiraan ini memburuk di dekat titik kritis, tetapi sebaliknya mereka tidak terlalu buruk pada rentang T terbatas. Tentu saja, uap ideal tidak akan mengembun menjadi cairan, tetapi hukum gas ideal masih dapat memberikan perkiraan yang masuk akal tentang volume molar uap nyata. Dengan pendekatan ini, Persamaan. (8.11) menjadi

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta h}{RT^2} \quad (8.12)$$

Variabel terpisah diberikan

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta h}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (8.13)$$

Yang terintegrasi dengan

$$\ln p = -\frac{\Delta h}{RT} + \ln C, \quad (8.14)$$

dimana C adalah konstanta. Kita dapat mengeksponensial Persamaan. (8.14) untuk mendapatkan

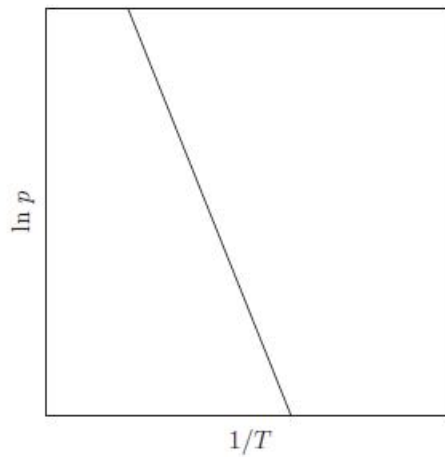
$$p = C \exp\left(-\frac{\Delta h}{RT}\right) \quad (8.15)$$

Konstanta C dapat ditentukan dengan menghubungkan ke satu titik, T_0, p_0 , pada kurva koeksistensi, menghasilkan

$$p = p_0 \exp\left[-\frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (8.16)$$

Bentuk eksponensial dari Persamaan. (8.15) menunjukkan bahwa tekanan uap p meningkat sangat cepat dengan meningkatnya T . Akibatnya, ini sering diwakili secara grafis dengan kembali ke Persamaan. (8.14) dan memplot $\ln p$ sebagai fungsi $1/T$, yang menghasilkan garis lurus kemiringan $-\Delta h/R$, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 8-2. Plot data tekanan uap seperti itu dapat digunakan untuk menentukan nilai Δh secara eksperimental. Setiap proses yang mematuhi persamaan bentuk umum Persamaan. (8.14) dikenal sebagai proses yang diaktifkan dan dikatakan memiliki bentuk Arrhenius. Kuantitas Δh sering disebut sebagai energi aktivasi, meskipun sebenarnya merupakan perbedaan entalpi. Alasan mengapa banyak proses diaktifkan akan terlihat dari mekanika statistik.

Perkiraan yang sama dapat dibuat untuk tekanan uap sepanjang kurva koeksistensi uap padat, menghasilkan Persamaan. (8.16) dengan $\Delta h = h_V - h_S$. Proses pembentukan



Gambar 8–2 Plot dari logaritma tekanan uap p versus $1/T$ menurut Persamaan. (8.14). Kemiringan garis adalah $-h/R$. Kuantitas yang bergantung pada suhu dengan cara ini dikatakan memiliki bentuk Arrhenius dengan aktivasi energi dari h .

uap langsung dari padatan disebut sublimasi, jadi ini juga bisa disebut tekanan sublimasi, tetapi tekanan uap adalah penggunaan yang lebih umum.

8.1.2 Perkiraan Kurva Koeksistensi Padat-Cair

Untuk kurva koeksistensi padat-cair, persamaan Clausius-Clapeyron menjadi

$$\frac{dp}{dT} = \frac{hv - hs}{T(v_L - v_S)} \tag{8.17}$$

dan beberapa perkiraan yang berbeda berlaku sebagai berikut:

- Entropi fusi $\Delta s = \Delta h/T = (h_L - h_S)/T$ adalah konstanta positif.
- Volume molar cairan sebanding dengan padatan, biasanya hanya berbeda beberapa persen. Tetapi $v_L - v_S$ dapat memiliki salah satu tanda. Untuk sebagian besar material, $v_L - v_S$ positif, menghasilkan p meningkat dengan T . Tetapi untuk beberapa bahan, termasuk H₂O, dan semi-logam seperti antimon dan bismut, $v_L - v_S$ negatif dan p menurun dengan meningkatnya T .
- $\Delta u = u_L - u_S$ konstan.

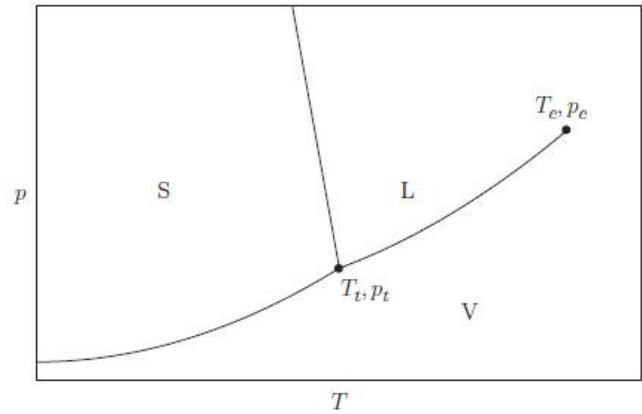
Dengan pendekatan ini, Persamaan. (8.17) menjadi

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta s}{\Delta v}, \tag{8.18}$$

yang terintegrasi dengan memberi

$$p - p_0 = \frac{\Delta s}{\Delta v}(T - T_0) \tag{8.19}$$

Jadi kurva koeksistensi padat-cair hampir menjadi garis lurus dengan kemiringan yang curam. Dalam kasus di mana Δv positif, diagram fasa terlihat seperti Gambar 8–1, tetapi jika negatif, seperti untuk H₂O, diagram fasa menyerupai Gambar 8–3.



Gambar 8–3 Sketsa (bukan skala) diagram fasa untuk sistem monokomponen untuk kasus yang tidak biasa di mana volume molar padatan melebihi cairan tempat ia membeku. Kurva adalah kurva koeksistensi pasangan fasa padat (S), cair (L), dan uap (V). Lihat Gambar 8–1 untuk kasus biasa dan notasi lainnya.

Contoh Soal 8.1. Pada tekanan atmosfer, perak meleleh pada $T=1235\text{ K}$ dan volumenya mengembang sekitar 4%, perubahan volume aktual menjadi sekitar $0,4\text{ cm}^3/\text{mol}$. Panas fusi latennya adalah 11.950 J/mol . Berapa tekanan yang harus ditingkatkan untuk menaikkan titik lelehnya sebesar 1 K ?

Solusi 8.1. Memasukkan data ini ke Persamaan. (8.17), kami dapatkan

$$\frac{dp}{dT} = \frac{11,950}{1235 \times 0,4 \times 10^{-6}} = 2.38 \times 10^7 \text{ Pa/K} = 2.38 \times 10^2 \text{ atm/K} \quad (8.20)$$

Jadi, tekanan yang sangat besar sekitar 240 atm

osfer dibutuhkan untuk menaikkan titik leleh sebesar 1 K . Kami menyimpulkan bahwa titik leleh perak praktis tidak sensitif terhadap tekanan, yang juga khas dari zat lain. Sebaliknya, seperti yang akan ditunjukkan di bawah ini, titik didih cukup sensitif terhadap tekanan karena volume molar fasa gas sangat bergantung pada tekanan dan berkali-kali lebih besar daripada volume molar condensed phases.

8.1.3 Perkiraan Besaran Relatif

Perkiraan yang digunakan untuk mendapatkan Persamaan. (8.16) dan (8.19) agak kasar dan hanya dimaksudkan sebagai ilustrasi. Meskipun mereka memberikan hasil yang menyerupai diagram fase untuk sistem nyata, mereka bukanlah pengganti untuk data eksperimental yang akurat. Namun, kita dapat memperoleh beberapa wawasan tentang besaran relatif lereng dp/dT dengan menggunakan aturan empiris untuk memperkirakan panas laten.. Pada tekanan atmosfer, untuk banyak logam sederhana, kami memiliki aturan Trouton yang memperkirakan $\Delta h/(RT) = 10,5$ untuk penguapan dan aturan Richard yang memperkirakan $\Delta h/(RT) = 1,0$ untuk peleburan. Dengan menggunakan aturan ini, Persamaan. (8.11) menjadi

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{10.5 R}{vV}, \text{ penguapan pada tekanan atmosfer} \quad (8.21)$$

dan Persamaan (8.17) menjadi

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{1.0 R}{vV}, \text{ mencair pada tekanan atmosfer} \quad (8.22)$$

Dengan mengambil rasio Persamaan. (8.21) ke Persamaan. (8.22) kami dapatkan

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{penguapan}} \left[\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{peleburan}}\right]^{-1} \approx 10.5 \left|\frac{\Delta v}{vV}\right| \ll 1, \quad (8.23)$$

di mana ketidaksetaraan berlaku karena vV biasanya banyak lipat lebih besar dari $|\Delta v|$ untuk mencair. Oleh karena itu, kemiringan kurva koeksistensi padat-cair jauh lebih curam untuk peleburan daripada penguapan. Untuk penguapan air pada $373,1\text{ K} = 100\text{ }^\circ\text{C}$, Fermi [1, p. 67] memperkirakan $dp/dT = 2,7\text{ cm Hg/K} = 0,036\text{ atm/K}$, sedangkan untuk pencairan es pada $273.1\text{ K} = 0\text{ }^\circ\text{C}$ dia memperkirakan $4 dp/dT = -134\text{ atm/K}$. Perbandingan lereng ini adalah $-2,7 \times 10^{-4}$.

⁴Suhu ini 100 K lebih rendah dari pada penguapan, tetapi dp/dT hampir konstan di sepanjang garis koeksistensi padat-cair

Jika kita menghitung rasio ini menggunakan Persamaan.(8,23),kita mendapatkan $-5,5 \times 10^{-4}$. Tetapi panas laten H_2O menyimpang secara signifikan dari yang diberikan oleh aturan Trouton dan aturan Richard seperti yang diberikan di atas karena kompleksitas molekul air dan struktur es.Untuk H_2O , 10.5

untuk aturan Trouton harus diganti dengan 13.0 dan 1.0 untuk aturan Richard harus diganti dengan 2.64. Ini memiliki efek bersih menggantikan 10,5 di Persamaan. (8.23) dengan $13.0/2.64 = 4.92$, sehingga nilai rasio kemiringan yang dikoreksi untuk H_2O adalah -2.6×10^{-4} , dalam kesepakatan yang wajar.

8.2 Sketsa Fungsi Termodinamika

Kita dapat memperoleh lebih banyak wawasan tentang sistem monokomponen dengan membuat sketsa fungsi termodinamika μ , h , dan s sebagai fungsi p dan T . Untuk diagram fase dalam bentuk Gambar 8–1, kami memilih tiga tekanan konstan, p_1 , p_2 , dan p_3 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8–4, dan kemudian membahas μ , h , dan s sebagai fungsi T pada masing-masing tekanan tersebut. tekanan.

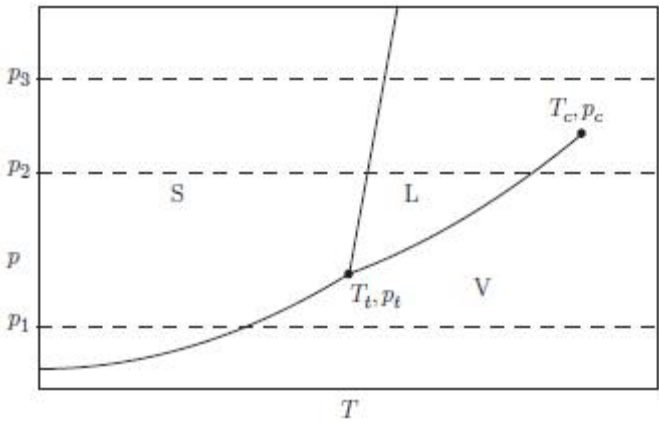
Di sepanjang garis konstanta p , μ adalah fungsi kontinu dari T . Menurut Persamaan. (8.7), gradiennya adalah $-s$. Tetapi s terputus-putus pada kurva koeksistensi, jadi μ memiliki kemiringan diskontinuitas saat T melintasi kurva koeksistensi. Gambar 8–5 menunjukkan sketsa μ sebagai fungsi dari T di sepanjang garis p_1 pada Gambar 8–4.

Untuk mengukur perilaku s dan h , kita harus melihatnya sebagai fungsi dari T dan p . Dalam fase massal,

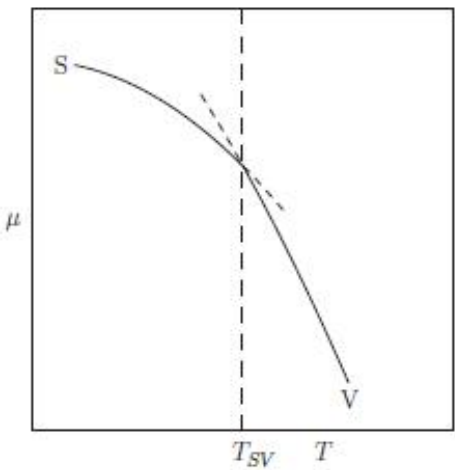
$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp, \tag{8.24}$$

di mana C_p adalah kapasitas kalor per mol pada tekanan konstan. Dari Persamaan. (8.7) kami memiliki hubungan Maxwell

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - v \alpha \tag{8.25}$$



Gambar 8–4 Jalur tekanan konstan p_1 , p_2 , dan p_3 pada diagram fasa untuk sistem monokomponen Gambar 8–1. Potensial kimiawi μ kontinu di sepanjang jalur ini, tetapi kemiringannya, $-s$, berubah saat T melintasi kurva koeksistensi.



Gambar 8–5 Sketsa potensial kimiawi μ sebagai fungsi dari T sepanjang garis $p = p_1$ pada Gambar 8–4. Garis penuh sesuai dengan fase padat dan uap stabil. Garis putus-putus adalah ekstrapolasi ke daerah tidak stabil dari padatan superheated dan uap superdingin, dimaksudkan untuk menekankan diskontinuitas kemiringan garis penuh pada transisi fase. Fase stabil adalah padat (S) untuk $T \leq T_{SV}$ dan uap (V) untuk $T \geq T_{SV}$.

dimana α adalah koefisien muai. Jadi

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \alpha dp. \quad (8.26)$$

Untuk entalpi per mol, kami punya

$$dh = T ds + v dp = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + v \right] dp. \quad (8.27)$$

Jadi

$$dh = C_p dT + v(1 - T\alpha) dp. \quad (8.28)$$

Demi konsistensi Persamaan. (8.26) dan (8.28), perhatikan bahwa substitusi menjadi $d\mu = dh - s dT - T ds$ mengarah kembali ke Persamaan. (8.6). Jadi dalam satu fase pada tekanan konstan yang kita miliki

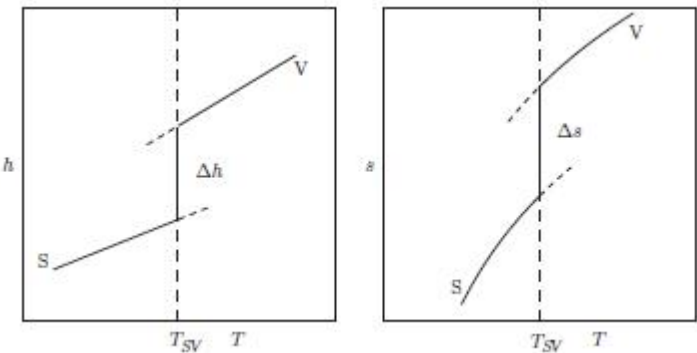
$$h(T_2) - h(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \approx C_p(T_2 - T_1); \quad (8.29)$$

$$s(T_2) - s(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \approx C_p \ln(T_2/T_1), \quad (8.30)$$

di mana ekspresi perkiraan berlaku jika c_p adalah konstanta. **Gambar 8–6** menunjukkan sketsa h dan s sebagai fungsi T di sepanjang garis $p = p_1$ pada **Gambar 8–4**.

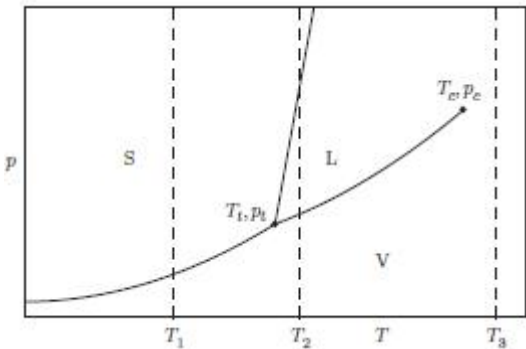
Di sepanjang garis $p = p_2$ terdapat dua transisi fasa, dari S ke L dan dari L ke V, sehingga μ memiliki diskontinuitas kemiringan pada setiap transisi, dan h dan s memiliki lompatan pada setiap transisi. Sepanjang garis $p = p_3$ hanya terdapat satu fase transisi, karena $p_3 > p_c$ dan tidak ada perbedaan antara zat cair dan uap di atas tekanan kritis.

Selanjutnya, kami memilih tiga suhu konstan T_1 , T_2 , dan T_3 , seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8-7. Sepanjang garis konstanta T , μ kontinu dan dalam satu fase, menurut Persamaan. (8.7), memiliki kemiringan v . **Gambar 8–8** adalah sketsa μ versus p di $T = T_1$. Kami mengamati diskontinuitas kemiringan saat kurva koeksistensi padat-uap bersilangan.

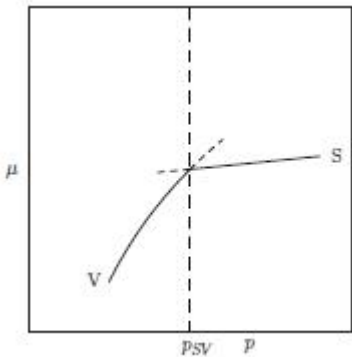


Gambar 8–6 Sketsa dari entalpi h per mol dan entropi s per mol sebagai fungsi dari T sepanjang garis $p = p_1$ pada **Gambar 8–4**. Garis penuh sesuai dengan fase padat dan uap stabil. Fase stabil adalah padat (S) untuk $T \leq T_{SV}$ dan uap (V) untuk $T \geq T_{SV}$. Garis putus-putus adalah ekstrapolasi ke daerah yang tidak stabil dari uap superheated dan supercooled. Lompatan Δh dalam entalpi adalah kalor laten

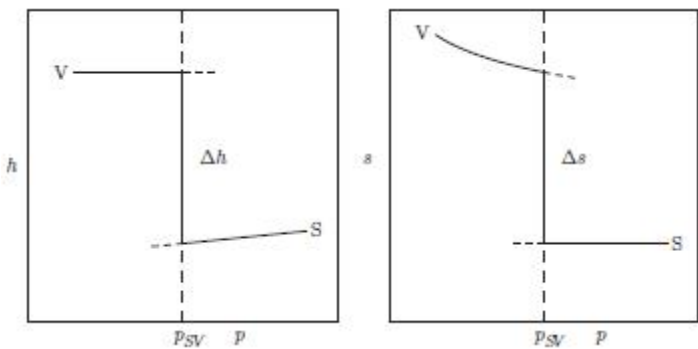
penguapan per mol dan lompatan Δs adalah entropi penguapan per mol. Lompatan-lompatan ini terkait dengan $\Delta h = T\Delta s$ sehingga tidak ada lompatan dalam μ , konsisten dengan **Gambar 8–5**.



Gambar 8–7 Jalur suhu konstan T_1 , T_2 , dan T_3 pada diagram fasa untuk sistem monokomponen Gambar 8–1. Potensial kimiawi μ kontinu di sepanjang jalur ini, tetapi kemiringannya, v , berubah saat p melintasi kurva koeksistensi.



Gambar 8–8 Sketsa potensial kimiawi μ sebagai fungsi dari p sepanjang garis $T = T_1$ pada Gambar 8–7. Garis penuh sesuai dengan fase padat dan uap stabil. Garis putus-putus adalah ekstrapolasi ke daerah tidak stabil dari padatan berlebih dan uap superdingin, dimaksudkan untuk menekankan diskontinuitas kemiringan garis penuh pada transisi fase. Fase stabil adalah uap (V) untuk $p \leq p_{SV}$ dan padatan (S) untuk $p \geq p_{SV}$.



Gambar 8–9 Sketsa entalpi h per mol dan entropi s per mol sebagai fungsi dari p sepanjang garis $T = T_1$ pada Gambar 8–7. Garis penuh sesuai dengan fase padat dan uap stabil. Fase stabil adalah uap (V) untuk $p \leq p_{SV}$ dan padatan (S) untuk $p \geq p_{SV}$. Garis putus-putus adalah ekstrapolasi ke daerah tidak stabil dari uap padat dan superdingin yang tidak stabil. Lompatan O_h adalah kalor laten penguapan dan lompatan O_s adalah entropi penguapan. Lompatan-lompatan ini terkait dengan $\Delta h = T\Delta s$ sehingga tidak ada lompatan dalam μ .

Perilaku h dan s versus p dalam satu fase dapat dipastikan dari Persamaan. (8.26) dan (8.28) yang sepanjang garis konstan mengarah ke T

$$h(p_2) - h(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} v(1 - T\alpha) dp; \quad (8.31)$$

$$s(p_2) - s(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} -v \alpha \, dp. \quad (8.32)$$

Untuk uap ideal, $T \propto 1$ yang menghasilkan

$$h(p_2) - h(p_1)=0; \text{ } {}_1 s(p_2) - {}_T s(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{v}{T} dp = R \ln(p_2/p_1). \quad (8.33)$$

Untuk fasa padat, $T \propto 1$, jadi untuk konstanta v kita punya

$$h(p_2) - h(p_1) \approx v(p_2 - p_1); \quad s(p_2) - s(p_1) \approx 0. \quad (8.34)$$

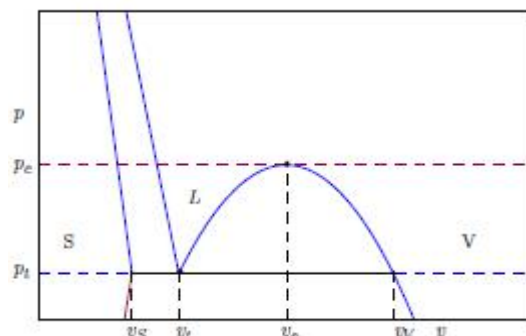
Gambar 8-9 menunjukkan sketsa h dan s sebagai fungsi p sepanjang garis $T = T_1$ pada Gambar 8-7.

Di sepanjang garis $T = T_2$ pada Gambar 8–7, terdapat dua transisi fasa, dari V ke L dan dari L ke S, sehingga μ memiliki diskontinuitas kemiringan pada setiap transisi dan h dan s memiliki lompatan pada setiap transisi. Sepanjang garis $T = T_3$, transisi fase uap-cair tidak ada karena $T_3 > T_c$ dan tidak ada perbedaan antara cairan dan uap di atas suhu kritis..

8.3 Diagram Fase di bidang v, p

Pada bidang v, p , diagram fasa dari sistem monokomponen digambarkan pada Gambar **8-10**. Wilayah di mana fase tunggal stabil dipisahkan oleh celah miscibility.

5Perkiraan yang sama berlaku untuk cairan

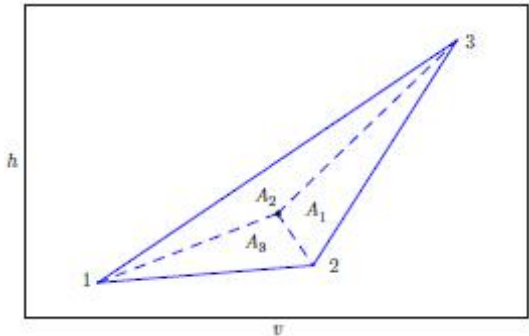


Gambar 8–10 Sketsa diagram fasa untuk sistem monokomponen dalam bidang v , p . S padat stabil di sebelah kiri semua garis. L cair stabil di wilayah bentuk segitiga yang terdistorsi, puncak bawahnya berada pada titik tripel v_t , p_t . Titik rangkap tiga dari diagram fase p , T sebenarnya menjadi garis tripel pada diagram v , p dan memanjang dari v_S ke v_V . Jadi v_t juga merepresentasikan volume molar v_L dari fasa cair yang berada dalam kesetimbangan dengan volume molar padat v_S dan volume uap molar v_V . Uap V stabil di sebelah kanan semua garis. Titik kritis v_c , p_c berada di puncak celah miscibility yang memisahkan L dari V . Untuk $p > p_c$, tidak ada perbedaan antara cairan dan uap. Daerah fase stabil dipisahkan oleh celah kelancaran. Sebuah titik dalam celah miscibility dapat mewakili komposit yang terdiri dari fase stabil pada batasnya yang memiliki tekanan yang sama. Diagram ini bukan untuk skala. Biasanya, perbedaan volume molar L dan S adalah beberapa persen, sedangkan volume molar uap dalam kesetimbangan dengan S atau L bisa ribuan kali lebih besar.

Celah ini terjadi karena adanya lompatan volume molar antar fasa yang berada dalam kesetimbangan satu sama lain. Sebuah titik dalam celah miscibility dapat berhubungan dengan fase tunggal yang tidak stabil, misalnya, uap jenuh yang, karena alasan kinetik, belum berubah menjadi endapan cairan. Pada kesetimbangan, titik dalam celah miscibility dapat mewakili komposit yang terdiri dari fase stabil pada batasnya yang memiliki tekanan yang sama. Sebagian besar titik dalam celah miscibility sesuai dengan hanya dua fase stabil yang terletak di sepanjang kurva koeksistensi diagram fase T, p . Tetapi di sepanjang garis $p = p_t$, tiga fase dapat hidup berdampingan dalam ekuilibrium. Jumlah dari ketiga fase ini tidak dapat ditentukan dengan menentukan volume molar keseluruhan v saja, kecuali untuk kasus khusus $v = v_S$ dan $v = v_V$ yang sesuai dengan ujung garis tripel. Namun, ketiga fase tersebut memiliki entalpi molar yang berbeda, h_S, h_L , dan h_V , jadi kita juga dapat menentukan entalpi molar secara keseluruhan, h . Jika fasa S, L, V dilambangkan dengan indeks 1, 2, 3, maka fraksi molnya f_i harus memenuhi

$$\begin{aligned} f_1 + f_2 + f_3 &= 1, \\ f_1 v_1 + f_2 v_2 + f_3 v_3 &= v, \\ f_1 h_1 + f_2 h_2 + f_3 h_3 &= h, \end{aligned} \tag{8.35}$$

Tapi Persamaan. (8.12) isomorf dengan Persamaan. (8.35), sehingga $f_i(v, h)$ akan memiliki sifat analog dengan $f_i(s, v)$ yang dibahas dalam Bab 7. Secara khusus, untuk mendapatkan nilai positif dari $f_i(v, h)$, titik v, h harus dipilih di dalam atau di segitiga non-degenerasi dengan simpul (v_S, h_S) , (v_L, h_L) , dan (v_V, h_V) . Nilai dari $f_i(v, h)$ diberikan oleh konstruksi segitiga pada Gambar 8-11



Gambar 8–11 Konstruksi segitiga untuk solusi dari $f_i(v, h)$ di Persamaan. (8,35). Simpul (1,2,3) masing-masing terletak di negara bagian (v_S, h_S) , (v_L, h_L) , dan (v_V, h_V) . Titik dalam segitiga 123 tempat garis putus-putus bertemu memiliki koordinat (h, v) di mana volume molar total dan entalpi molar total ditentukan. Jika kita menentukan luas segitiga 123 dengan A_{123} , maka $f_i(u, v) = A_i / A_{123}$, di mana A_i menunjukkan luas segitiga dalam yang berlawanan dengan simpul i . Diagram tidak berskala karena biasanya $v_V - v_S \mp v_L - v_S$ dan $h_V - h_S \mp h_L - h_S$. Jika u, v terletak di salah satu sisi segitiga 123, hanya ada dua fase.

Ekuilibrium Dua Fase untuk Fluida van der Waals

Dalam bab ini, kami menggunakan model cairan van der Waals untuk mengembangkan metode yang memungkinkan seseorang untuk menganalisis termodinamika kesetimbangan dua fase untuk sistem mono komponen. Model ini juga akan berfungsi untuk meilustrasikan mengapa energi bebas Helmholtz dan Gibbs merupakan fungsi termodinamika yang berguna. Kami akan memusatkan perhatian khusus pada dua kontruksi grafi, garis singgung bersama dan akord, yang akan memungkinkan kami untuk melihat dengan mudah kondisi dimana dua fase dapat berada dalam kesetimbangan serta mengidentifikasi wilayah stabilitas dan metastabilitas. Kami juga akan mendapatkan kontruksi Maxwell yang memungkinkan seseorang untuk menentukan kesenjangan miscibility di v , p pesawat. Meskipun kami telah menggunakan model fluida van der Waals sederhana, metode yang dikembangkan dalam bab ini bersifat umum dan berlaku untuk model atau data yang lebih realistis.

9.1 Persamaan Van Der Waals Fluid

Model sederhana untuk sistem monokomponen yang menunjukkan transisi fase uap air dan titik kritis didasarkan pada 1 persamaan keadaan, karena van der Waals dari bentuk

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (9.1)$$

Yang berlaku untuk satuan mol cairan van der Waals. Dalam persamaan (9.1), p adalah tekanannya, dan v adalah volume molar, T adalah suhu absolut, R adalah konstanta gas, dan a dan b adalah konstanta positif. Persamaan (9.1) dapat ditulis ulang dengan formula

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (9.2)$$

Yang menjadi persamaan keadaan untuk satu mol gas ideal $a = 0$ dan $b = 0$. Konstanta b menyumbang ukuran terbatas molekul uap, jadi $v - b$ adalah volume per mol yang gratis untuk ditempati. Konstanta a menjelaskan gaya tarik antara molekul uap, untuk suhu yang cukup rendah akan menyebabkan kondensasi menjadi cairan. Bentuk eksplisit dari istilah tersebut $-a/v^2$ dalam tekanan dapat dibenarkan atas dasar teori rata-rata, tetapi kami menunda hubungan ini sampai bagian 9.2.

1. Sebenarnya, persamaan keadaan mengungkapkan turunan parsial dari persamaan fundamental (untuk S atau U) sehubungan dengan salah satu variabel luas dependennya sebagai fungsi dari kumpulan variabel ekstensifnya yang lengkap. Dalam persamaan keadaan umum ini, kita memiliki hubungan antara variabel intensif yang memberikan turunan parsial, $-p$, dari energi bebas Helmholtz per mol, f , sehubungan dengan volume molar v sebagai fungsi dari T dan v .

Fluida van der Waals adalah model yang berguna karena mudah dikerjakan dan menghasilkan diagram perkiraan fase yang menunjukkan banyak fitur diagram fase nyata. Namun demikian, detailnya salah,

terutama di dekat titik kritis di mana korelasi menjadi penting dan model lapangan yang berarti gagal. Kita akan memeriksa model ini dengan mengingat kekurangan ini, tetapi dengan tujuan untuk menggambarkan konstruksi penting yang memungkinkan seseorang untuk menganalisis grafik energi bebas Helmholtz dan Gibbs.

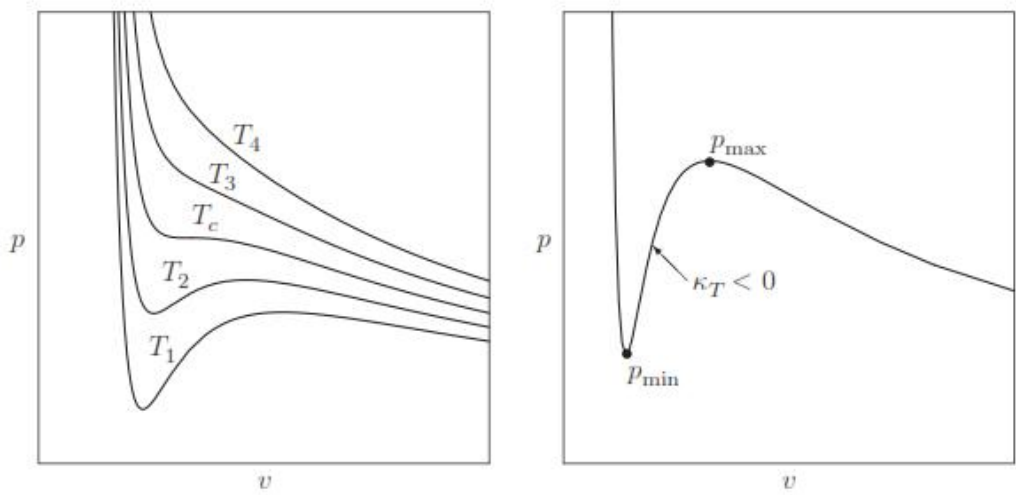
9.1.1 Isoterm

Pemahaman tentang fluida van der Waals dapat diperoleh dengan menggunakan Persamaan. (9.2) untuk memplot isoterm di v, p pesawat, seperti yang digambarkan di bawah ini Gambar 9–1 . Dalam melakukan ini, kami membuat batasan $v > b$ untuk menghindari nilai tak terbatas dari p . Untuk tinggi T , istilah dalam Sebuah dapat diabaikan dan isotermnya mirip dengan gas ideal, kecuali digeser ke kanan sebesar b . Untuk cukup rendah T , hal bukanlah fungsi yang menurun secara monoton v dan ada tiga nilai v untuk diberikan p (Lihat Gambar 9–1 b yang menunjukkan isoterm semacam itu pada skala yang berlebihan). Nilai-nilai ini adalah akar dari persamaan kubik

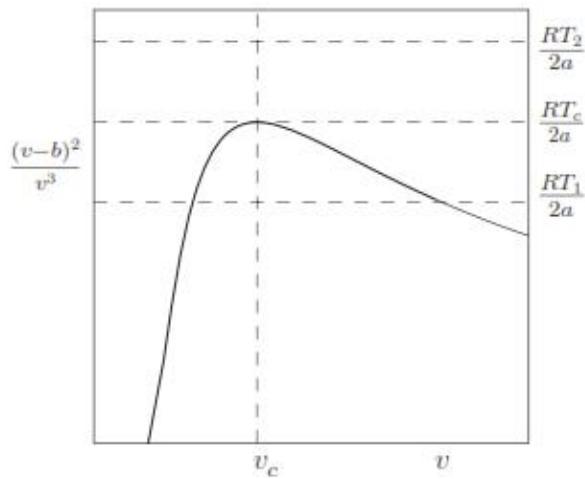
$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0 \tag{9.3}$$

Yang setara dengan persamaan (9.2) untuk T cukup rendah, satu akar dari persamaan (9.3) bisa kecil (dari urutan b) dan akan dikaitkan dengan cairan lainnya bisa besar (dari urutan RT/p) dan dapat dikaitkan dengan uap, dan akar berukuran menengah palsu dan dapat dikaitkan dengan fase tidak stabil.

Untuk mengetahui kapan isoterm menampilkan perilaku non-motorik, kami akan mencari nilai maksimum dan minimum p dengan memeriksa



Gambar 9–1 (a) Sketsa isoterm di v, p pesawat menurut Persamaan. (9.2), untuk $T_4 > T_3 > T_c > T_2 > T_1$. Untuk suhu yang cukup tinggi, fungsi isotermik menurun secara monoton v , seperti yang akan mereka lakukan untuk sebuah gas ideal. T_c adalah suhu kritis dan isotermnya memiliki titik refleksi horizontal. Untuk suhu yang cukup rendah, isoterm menampilkan beberapa nilai v untuk nilai yang sama dari p . (b) Isoterm suhu rendah pada skala yang dlebih-lebihkan, yang menggambarkan nilai maksimum dan minimum p . Kurva antara nilai maksimum dan minimum, p_{maks} dan p_{mnt} , sesuai dengan keadaan tidak stabil yang memiliki kompresibilitas negatif, $\kappa_T < 0$.



Gambar 9-2 Solusi grafis untuk persamaan (9.5). Garis horizontal lurus mewakili nilai $RT/(2a)$. Untuk nilai $RT/(2a)$ diatas kurva maksimum, tidak ada akar yang nyata. Untuk $RT/(2a)$ sesuai dengan maksimal kurva, ada satu akar nyata dan ini menentukan suhu kritis T_c . Di bawah suhu kritis, ada dua akar nyata, dan m1 tertelak pada kurva spinodal Gambar 9-3

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{(v-b)^2}{v^3} + \frac{RT}{2a} = 0. \quad (9.4)$$

Persamaan (9.4) dapat ditukis ulang dalam formula

$$\frac{(v-b)^2}{v^3} = \frac{RT}{2a}, \quad (9.5)$$

Yang mengakui solusi grafis yang digambarkan dalam Gambar 9-2. Untuk $T > T_c$ dimana T_c adalah nilai kritis suhu, tidak ada akar yang nyata, jadi p melawan v bersifat monotonik untuk $T = T_c$ adalah salah satu akar nyata pada volume molar kritis V_c dan untuk $T < T_c$ ada dua akar nyata, yang lebih kecil memiliki nilai minimum p dan lebih besar sehingga maksimal p . Dengan pengaturan turunan dari $(v-b)^2/v^3$ ke nol, maksimumnya ditemukan terjadi pada $v_c - 3b$ dan memiliki nilai $(v_c - b)^2/v_c^3 = 4/(27b)$. Karena itu

$$T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad (9.6)$$

Dan tekanan kritis yang sesuai adalah

$$p_c = -\frac{RT_c}{v_c} + \frac{a}{v_c^2} = \frac{a}{27b^2}. \quad (9.7)$$

Kembali ke Persamaan. (9.4), kami mencatat bahwa turunan parsial $(\partial p / \partial v)_T = -1/(v\kappa T)$ dimana $T\kappa = - (1/v) (\partial v / \partial p)_T$ adalah kompresibilitas isothermal. Oleh karena itu, maksimum dan minimum p sebagai fungsi dari v sesuai dengan titik kompresibilitas tak terbatas, dan nilai-nilai v di antara ke wilayah kompresibilitas negatif. Seperti dibahas dalam Bab 7, daerah kompresibilitas negatif ini berhubungan dengan fase tidak stabil, yang merupakan artefak dari model van der Waals.

- Hasil ini sama dengan yang diperoleh fermi [1, hal.73] dengan menggunakan metode pintar menemukan rangkap tidak akar dari v untuk persamaan (9.3) kapan $p = p_c$ dan $T = T_c$. Jadi persamaan (9.3) dapat ditulis $p_c (v - v_c)^3 = 0$ dan perbandingan koefisien kekuatan v memberi tiga persamaan simultan.

Pertimbangan lain dari model van der Waals adalah kebutuhan untuk membatasi untuk mencegah tekanan negatif pengaturan $p = 0$ dalam persamaan (9.2) dan menyelesaikan persamaan kuadrat yang dihasilkan untuk v hasil

$$v = \frac{a \pm \sqrt{a^2 - 4abRT}}{2RT}, \tag{9.8}$$

Yang memiliki akar ganda, sesuai dengan minimum dari a/p melawan v kurva hanya menyentuh no, kapanpun $a - 4abRT = 0$. Ini memberi $T = 27 T_c/32$. Pembatasan $T > 27 T_c / 32$ tampaknya hanya memungkinkan kisaran suhu yang sempit, tetapi kita harus ingat bahwa kita berurusan disini dengan suhu absolut. Untuk H₂O, misalnya $T_c=647$, jadi $27 T_c/32=546K$, memungkinkan rentang 100K. Jika salah satu membatasi model untuk suhu diatasnya stabil fase memiliki tekanan positif, bahkan suhu yang lebih rendah dimungkinkan.

9.1.2 Kurva Spinodal

Lokus di v, p bidang dari maksimum dan minimum p sebagai fungsi dari v dikenal sebagai spinodal. Ini memisahkan daerah (tidak stabil) kompresibilitas negatif dari kompresibilitas positif (dimana keadaan dapat stabil atau menstabil, seperti yang kan kita lihat nanti). Persamaan sederhana untuk kurva spinodal ini dapat diperoleh dengan mengganti persamaan (9.5) ke persamaan (9.2) untuk mengeliminasi T dan dengan demikian diperoleh

$$p = \frac{a(v - 2b)}{v^3}, \text{ spinodal curve}, \tag{9.9}$$

Yang menghasilkan nilai positif untuk $v > 2b$, yang setara dengan $v > 2v_c/3$. Nilai $v = 2v_c/3$ sesuai dengan $T = 27 T_c / 32$, diperoleh diatas. Dalam hal dimensi lebih sedikit tekanan $y := p/p_c$ dan volume tak berdimensi $v: v/v_c$, persamaan (9.9) dapat ditulis

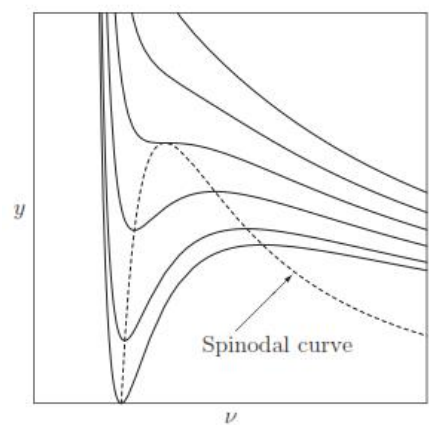
$$y = \frac{3v - 2}{v^3}, \text{ spinodal curve}, \tag{9.10}$$

Yang digambarkan oleh kurva putus putus di Gambar 9-3. Perhatikan asimetri plot relatif terhadap maksimumnya Asimetri ini disebabkan oleh fakta bahwa zat cair selalu memiliki a volume molar dari urutan v_c sedangkan uap memiliki volume yang besar dan juga kisaran volume yang besar, tergantung tekanannya p .

9.2 Fungsi Termodinamika

Sekarang kita menghitung fungsi termodinamika untuk fluida van der Waals. Sejak persamaan (9.2) memberi p sebagai fungsi dari v dan T , fungsi paling alami yang harus ditangani adalah energi bebas Heknhitz per mol $f: F/N$. Perbedaannya adalah

$$df = -s dT - p dv \tag{9.11}$$



Gambar 9-3 Plot tekanan tak berdimensi $y = p/p_c$ sebagai fungsi volume molar tak berdimensi $v=v/v_c$. Kurva putus putus adalah spinodal yang diberikan oleh persamaan (9.10) dan kurva padat adalah isoterm. Dari atas ke bawah, $t/t_c = 32/28, 32/30, 1, 30/32, 28/32, 27/32$. Isoterm terendah menyentuh nol pada $v=2/3$, yang sama dengan $v=2b$.

Jadi

$$-p = \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v^2} - \frac{RT}{v-b}. \quad (9.12)$$

Oleh karena kita dapat mengintegrasikan persamaan (9.12) secara konstan T untuk memperoleh

$$f = -\frac{a}{v} - RT \ln \left(\frac{v}{b} - 1 \right) + f_0(T). \quad (9.13)$$

Dimana fungsi (“konstan” sejauh v prihatin) integrasi $f_0(T)$ tergantung pada T dan kami telah menggunakan derajat kebebasan yang diberikan olehnya untuk membuat argumen tentang logaritma berdimensi. Kemudian oleh differentiation kita dapat menghitung entropi

$$s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = R \ln \left(\frac{v}{b} - 1 \right) - f'_0(T) \quad (9.14)$$

Dimana $f_0(T)$ menunjukkan turunan dari $f_0(T)$ dari persamaan (9.14) maka kapasitas panas pada volume konstan

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = - T f''_0(T) \quad (9.15)$$

Jadi itu hanya bergantung pada T energi intemal per mol adalah

$$u = f + Ts = \frac{a}{v} + f_0(T) - T f'_0(T) \quad (9.16)$$

Catatan dari persamaan (9.16) u tergantung pada v dan T sedangkan untuk gas ideal, $a=0$ dan u adalah hanya fungsi T , seperti yang kita tau

Berikut ini kita akan memperhatikan perilaku f sebagai fungsi dari v di berbagai nilai tetap T , jadi fungsinya tidak diketahui $f_0(T)$ baik hanya menggeser asal atau putus seluruhnya saat nilai f dibandingkan secara tetap T untuk berbeda v .

Contoh Soal 9.1. Dalam banyak perawatan cairan van der Waals, c_v diambil untuk menjadi sebuah konstanta. Dalam hal ini, temukan bentuk eksplisit dari $f_0(T)$ dengan mengintegrasikan Persamaan. (9.15) dan memperkenalkan konstanta integrasi yang diperlukan. Kemudian hitung nilai yang sesuai dari s dan u

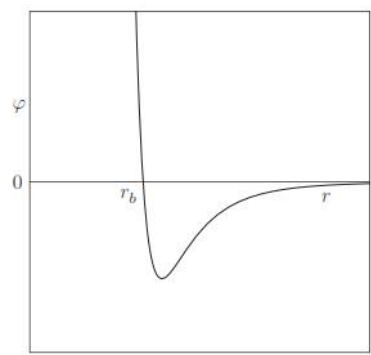
Solusi 9.1. Kita berintegrasi $f'_0(T) = -c_v/T$ sekali untuk mendapatkan $f_0(T) = -c_v \ln T + c_1$ dimana c_1 adalah konstanta integrasi. Kemudian kita mengintegrasikan lagi untuk mendapatkan $f_0(T) = -c_v T \ln T + c_v T + c_1 T - u_0$ dimana u_0 dan $f_0(T) = -u_0$ adalah konstanta integrasi lainnya. Untuk kenyamanan kita memilih bentuk c_1 yang seperti itu $c_v T \ln(T/T_c) - s_0 T + u_0$ dimana s adalah konstanta baru dengan dimensi entropi. Kemudian $s = R \ln(v/b - 1) + c_v [\ln(T/T_c) + 1] + s_0$ dan $u = -a/v + c_v T + u_0$.

9.2.1 Asal Usul Konstanta *a*

Seperti disebutkan di atas, konstanta *a* menyumbang gaya tarik antara molekul uap. Kita melanjutkan untuk menjelaskan interpretasi ini berdasarkan teori medan rata-rata. Kita mengasumsikan energi potensial untuk interaksi molekul uap, yang terletak di asalnya $r = 0$, dengan molekul uap lain di kejauhan r diberikan oleh suatu fungsi $\phi (r)$ seperti membuat sketsa Gambar 9–4 . Untuk sistem N molekul, ada $N (N - 1) / 2 \approx N^2 / 2$ pasangan yang berbeda, sehingga assoc energi yang menarik ∫ iated dengan pasangan ini

$$\Delta U_a \approx \frac{N^2}{2V} \int_{r_b}^{\infty} \phi(r) 4\pi r^2 dr, \tag{9.17}$$

Dimana v adalah volume dan Kita telah mengambil bagian integral dari ketidakjelasan asalkan potensi pemotongan cukup cepat. Pendekatan bidang tema tersirat dalam persamaan (9.17) karena faktornya N^2/V . Diambil diluar i ntegral sebagai konstanta, sedangkan pada kenyataannya, ada korelasi diantara molekul uap dan kepadatannya tidak seragam. Memperkenalkan



Gambar 9–4 Sketsa fungsi potensial $\phi (r)$ sebagai fungsi dari r . Untuk kecil r , mengatakan $r = r_b$, sesuai secara kasar dengan volume yang dikecualikan b , $\phi (r)$ besar dan positif, menghasilkan tolakan yang kuat, sedangkan untuk nilai yang lebih besar r , $\phi (r)$ adalah negatif, mengakibatkan ketertarikan ringan

jumlah mol $N = N / N_a$, dimana N_a adalah bilangan Avogadro, volume surya $v = V / N$, dan perubahan energi molar $u_a = U_a / N$, Persamaan. ∫ (9.17) dapat ditulis ulang dalam formua

$$\Delta u_a = - \frac{a}{v} \text{ with } a = \frac{N_A^2}{2} \int_{r_b}^{\infty} \phi(r) 4\pi r^2 dr > 0, \tag{9.18}$$

Persamaan (9.18) memiliki bentuk yang sama seperti istilah pertama salam persamaan (9.13). Beberapa nilai a dan b untuk berbagai cairan van der waals diberikan oleh callen [2, hal 77]

9.3 Ekuilibrium Fase Dan Kesenjangan Miscibility

Berbekal pengetahuan tentang f , kita sekarang kaan menggunakan beberapa metode untuk memeriksakan keseti,bangan fasa, khususnya representasi di v, p bidang kurva koeksistensi (di T, p pesawat) untuk fase ini. Hidup berdampingan dengan v, p bidang diwakili oleh dua daerah, satu dimana keadaan kesetimbangan adalah fase tunggal dan yang lainnya, yang dikenal sebagai **celah micsibility**, dimana keadaan kesetimbangan adalah sistem komposit yang terdiri dari dua fase. Kurva spinodal yang diturunkan diatas terletak sepenuhnya dalam celah micsibility kecuali pada titik kritis dimana keduanya

berpotongan. Diluar celah miscibility, fluida stabil dimana celah miscibility dan spinodal, fluida metastabil dan didalam sinodal, itu tidak stabil. Kita akan menggunakan beberapa metode untuk menggambarkan poin-poin ini.

9.3.1 Konstruksi Garis Singgung Umum

Konstruksi garis singgung umum adalah metode berguna yang memberikan solusi grafis untuk masalah kesetimbangan fasa, kami mengembangkannya secara umum, dan kemudian menerapkannya secara khusus pada fluida van de Waals

Kita menganggap sistem komposit pada suhu seragam T dan terdiri dari dua fase homogen dari zat yang sama, yang memiliki nomor mol N_1 , volume V_1 , dan volume molar $v_1 = V_1 / N_1$ dan memiliki lainnya N_2 , V_2 dan $v_2 = V_2 / N_2$. Total energi bebas Helmholtz dari sistem ini adalah

$$F = N_1 f(T, v_1) + N_2 f(T, v_2) \quad (9.19)$$

Jika fase ini berada pada kesetimbangan, F harus minimum sehubungan dengan perubahan ekstensif internal variabel N_1 , V_1 , N_2 , V_2 tunduk pada kendala $N_1 + N_2$ konstan dan $V_1 = V_2$ konstan.

Pertama kita memiliki N_1 dan N_2 konstan dan perbandingan diferensial $dF=0$ untuk memperoleh

$$N_1 \left(\frac{\partial f(T, v_1)}{\partial v_1} \right)_T \left(\frac{\partial v_1}{\partial V_1} \right)_{N_1} dV_1 + N_2 \left(\frac{\partial f(T, v_2)}{\partial v_2} \right)_T \left(\frac{\partial v_2}{\partial V_2} \right) dV_2 = 0 \quad (9.20)$$

Sejak $(\partial v_1 / \partial V_1)_{N_1} = 1/N_1$, $(\partial v_2 / \partial V_2)_{N_2} = 1/N_2$, dan $dV_1 = -dV_2$ dari konstanta persamaan (9.20) menjadi

$$\left(\frac{\partial f(T, v_1)}{\partial v_1} \right)_T = \left(\frac{\partial f(T, v_2)}{\partial v_2} \right)_T \quad (9.21)$$

Mengingat persamaan disisi kiri adalah persamaan (9.12), persamaan (9.21) diakui sebagai persamaan tekanan untuk dua fase pada suhu yang sama, yang satu ini memiliki volume molar v_1 dan yang lainnya memiliki molar v_2 . Jadi persamaan (9.21) bisa ditulis ulang

$$p(T, v_1) = p(T, v_2) \quad (9.22)$$

Hasil ini tidak terduga !

Selanjutnya kita mempunyai V_1 dan V_2 yang konstan dan perbandingan diferensial $df=0$ untuk mendapatkan

$$\left[f(T, v_1) + N_1 \left(\frac{\partial f(T, v_1)}{\partial v_1} \right)_T \left(\frac{\partial v_1}{\partial N_1} \right)_{v_1} \right] dN_1 + \left[f(T, v_2) + N_2 \left(\frac{\partial f(T, v_2)}{\partial v_2} \right)_T \left(\frac{\partial v_2}{\partial N_2} \right)_{v_2} \right] dN_2 = 0 \quad (9.23)$$

Sejak $(\partial v_1 / \partial N_1)_{v_1} = -v_1 / N_1$, $(\partial v_2 / \partial N_2)_{v_2} = -v_2 / N_2$, dan $dN_1 = -dN_2$ dari konstanta, persamaan (9.23) menjadi

$$f(T, v_1) - \left(\frac{\partial f(T, v_1)}{\partial v_1} \right)_T v_1 = f(T, v_2) - \left(\frac{\partial f(T, v_2)}{\partial v_2} \right)_T v_2 \quad (9.24)$$

Kita mengidentifikasi anggota disisi kiri dan kanan persamaan (9.24) sebagai potensi kimia, yaitu

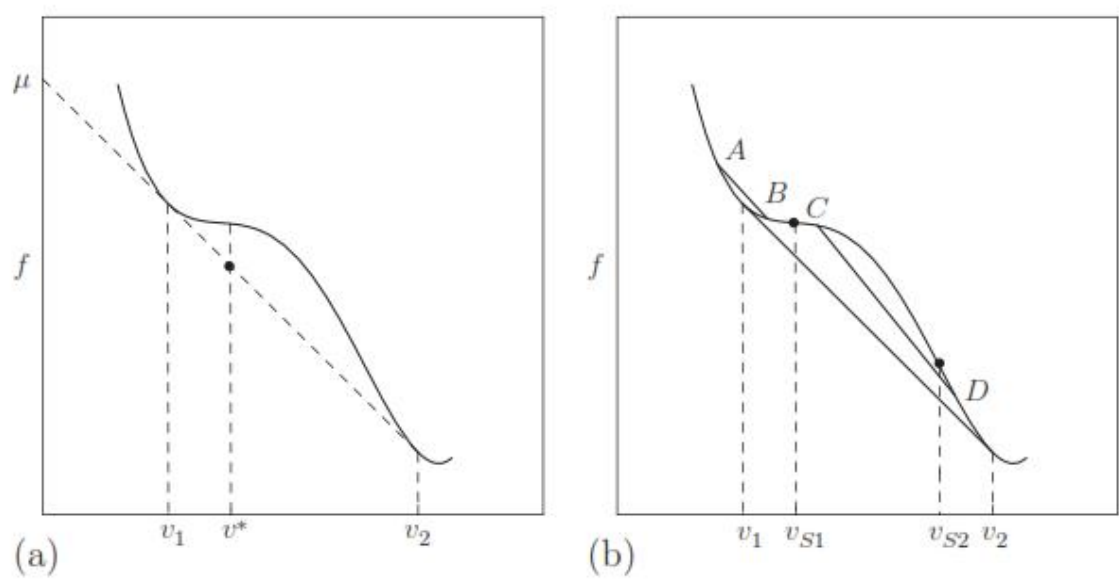
$$f(T, v) - \left(\frac{\partial f(T, v)}{\partial v} \right)_T v = f(T, v) - p(T, v)v = : \mu(T, v) \quad (9.25)$$

Ini memungkinkan persamaan (9.24) untuk ditulis ulang

$$\mu(T, v_1) = \mu(T, v_2) \quad (9.26)$$

Dari pertimbangan umum, Persamaan (9.26) juga tidak terduga! Kami tampaknya telah bekerja keras untuk mendapatkan berapa jumlah Persamaan (9.22) dan (9.26), yang kami mungkin baru saja ditulis

dari pertimbangan umum. Kendati demikian, potensi kimianya μ , yang untuk sistem monokomponen sama dengan energi bebas Gibbs per mol, g , biasanya dianggap sebagai fungsi dari T dan p , tidak T dan v . Variabel T dan v adalah variabel alami dari f , tidak μ . Karena itu kami kembali ke Persamaan. (9.21) dan (9.24) dan menetapkan interpretasi geometris berikut: Menurut Persamaan. (9.21), grafik f melawan v memiliki kemiringan yang sama pada dua nilai v , yaitu di v_1 dan v_2 . Ada banyak pasangan dari v_1 dan v_2 yang mana ini benar. Tapi anggota Persamaan kiri atau kanan. (9.24) dapat diartikan sebagai mencegat, di f sumbu ($v = 0$), bersinggungan dengan grafik f melawan v di v_1 dan v_2 . Jadi Persamaan. (9.21) membutuhkan garis singgung paralel dan Persamaan. (9.24) membutuhkan intersepsi yang sama. Oleh karena itu solusi simultan untuk Persamaan. (9.21) dan (9.24) membutuhkan garis singgung umum di v_1 dan v_2 , seperti yang diilustrasikan dalam **Gambar 9-5** Sebuah. Fitur penting lainnya dari **Gambar 9-5 a** patut diperhatikan. Sistem komposit yang ada dari dua fase yang memiliki volume molar v_1 dan v_2 pada garis singgung bersamanya memiliki energi bebas molar total yang terletak di sepanjang garis singgung yang menghubungkan titik-titik singgung. Untuk melihat ini, pertimbangkan pertama sistem homogen yang terdiri dari N mol dan memiliki volume molar v^* . Agar sistem komposit kami memiliki volume yang sama, kami memerlukan $N_1 + N_2 = N$ dan



Gambar 9-5 (a) Konstruksi tangen umum dan (b) konstruksi akor. Kurva mewakili energi bebas Helmholtz per mol, $f = F / N$, versus volume molar v . Untuk konstruksi garis singgung umum, garis putus-putus adalahbersinggungan dengan kurva di v_1 dan v_2 . Kemiringannya adalah negatif dari tekanan umum dan titik potongnya adalah μ , nilai umum dari potensial kimia. Energi bebas per mol dari keadaan komposit yang memiliki volume molar total v^* kebohongandi sepanjang garis singgung di v^* dan lebih rendah dari energi bebas yang dimiliki satu fasa v^* . Oleh karena itu, sistem komposit lebih stabil daripada sistem yang homogen. Konstruksi akord dapat digunakan untuk menyelidiki stabilitas lokal atau global dari fase homogen. Jika akord terletak di atas kurva, adapun akordnya AB , fase homogen di sepanjang kurva AB stabil terhadap komposit, sedangkan jika terletak di bawah kurva, seperti untuk akor CD , fase homogen di sepanjang kurva CD tidak stabil. $V S 1$ dan $v S 2$ andai titik spinodal $S 1$ dan $S 2$ di mana $\partial^2 f / \partial v^2 = 0$

$$N_1 v_1 + N_2 v_2 = N v^*.$$

Ini menghasilkan $N_1/N = (v_2 - v^*) / (v_2 - v_1)$ dan $N_2/N = (v^* - v_1) / (v_2 - v_1)$ yang dikenal sebagai aturan tuas. Memasukkan nilai-nilai ini dalam Persamaan. (9.19) memberi

$$\begin{aligned} F/N &= [(v_2 - v^*) / (v_2 - v_1)] f(T, v_1) + [(v^* - v_1) / (v_2 - v_1)] f(T, v_2) \quad (9.27) \\ &= f(T, v_1) + [(v^* - v_1) / (v_2 - v_1)] [f(T, v_2) - f(T, v_1)], \text{ sistem komposit} \end{aligned}$$

Bandingkan nilai ini dengan nilai untuk sistem homogen yang memiliki volume molar v , kita lihat bahwa energi bebas dari sistem komposit menurun untuk semua v antara v_1 dan v_2 . Jadi, untuk nilai-nilai ini v , sistem komposit adalah keadaan ekuilibrium. Ambil jalan lain, jika diberi kesempatan, sistem homogen akan terurai membentuk sistem komposit ekuilibrium yang terdiri dari dua fase yang berada dalam kesetimbangan satu sama lain.

9.3.2 Kontruksi Akor

Kita juga bisa menggunakan alasan yang mengarah kepada persamaan (9.27) untuk membangun kontruksi berharga lainnya yang kita sebut **kontruksi akord**. Memang persamaan (9.27) masih valid jika v_1 dan v_2 sesuai dengan dua titik di sepanjang kurva, asalkan hanya itu $v_1 < v_2$. Oleh karena itu, kita dapat menerapkannya ke berbagai titik sepanjang kurva, seperti pasangan AB atau pasangan CD , seperti yang diilustrasikan di gambar 9-5b. Untuk akor AB , energi bebas untuk satu komposit terletak sepanjang tali busur, yang berada di atas kurva AB , jadi fase homogen sepanjang kurva AB stabil terhadap komposit yang terdiri dari titik ujungnya. Tapi untuk CD , energi bebas dari suatu komposit terletak pada akord f itu di bawah f , jadi fase tunggal tidak stabil sehubungan dengan itu.

Gabungan setiap keadaan homogen yang terletak di atas akord yang sesuai dengan tangen bersama adalah tidak stabil, tetapi beberapa dari keadaan tersebut stabil secara lokal. Stabilitas lokal atau distabilitas membutuhkan kontruksi akord untuk diterapkan ke titik-titik tetangga. Titik spinodal dimana $-\partial^2 p / \partial v^2 = \partial^2 f / \partial v^2 = 0$ memisahkan status stabil lokal dari tidak stabil lokal sebagian. Keadaan yang stabil secara lokal tidak stabil secara global dikatakan stabil metastabil.

9.3.3 Ringkasan Untuk $f(v)$ Kurva

Kita dapat meringkas situasi ini sebagai berikut: sehubungan dengan kurva f melawan v untuk sistem monokomponen, bagian kurva yang cembung (seperti dilihat dari bawah) sesuai dengan keadaan stabil secara lokal; bagian kurva yang cekung (seperti yang dilihat dari bawah) sesuai dengan keadaan lokal yang tidak stabil. Semua status yang berada di atas garis singgung bersama antara v_1 dan v_2 akhirnya tidak stabil. Jadi ada tiga jenis kondisi:

Tidak stabil lokal tidak stabil (cekung lokal) dan juga di atas garis singgung bersama menjadi v_1 dan v_2 oleh karena itu secara lokal tidak stabil dan tidak stabil secara global

Metastabil stabil secara lokal (konveks lokal) tetapi di atas garis singgung bersama diantara v_1 dan v_2 , oleh karena itu stabil secara lokal dan tidak stabil secara global

Stabil stabil secara lokal (cembung lokal) tetapi diluar daerah tangen bersama, yaitu $v \leq v_1$ dan $v \geq v_2$, oleh karena itu stabil secara lokal dan stabil secara global.

Daerah cekung dan cembung dipisahkan oleh titik, S_1 dan S_2 , di mana yang kedua turunan parsial $(\partial^2 f / \partial v^2) T = 0$. Tapi sejak $(\partial^2 f / \partial v^2) T = -(\partial p / \partial v) T$, poin-poin ini juga sesuai dengan maxima dan minima dari p , yang berarti bahwa mereka sesuai dengan kurva spinodal di v , pesawat. Jadi kurva spinodal memisahkan daerah metastabil dari daerah tidak stabil. Disisi lain lokus dari titik-titik singgung yang sama di v, p bidang memisahkan wilayah stabil dari wilayah metastabil: wilayah didalam

meta ini disebut **celah miscibility** karena didalamnya merupakan gabungan campura b dari fase yang terletak diujung aris singgung bersama, bukan fase homogen, stabil secara globa.

9.3.4 Persamaan Eksplisit Untuk Kesenjangan Miscibility Van Der Waals

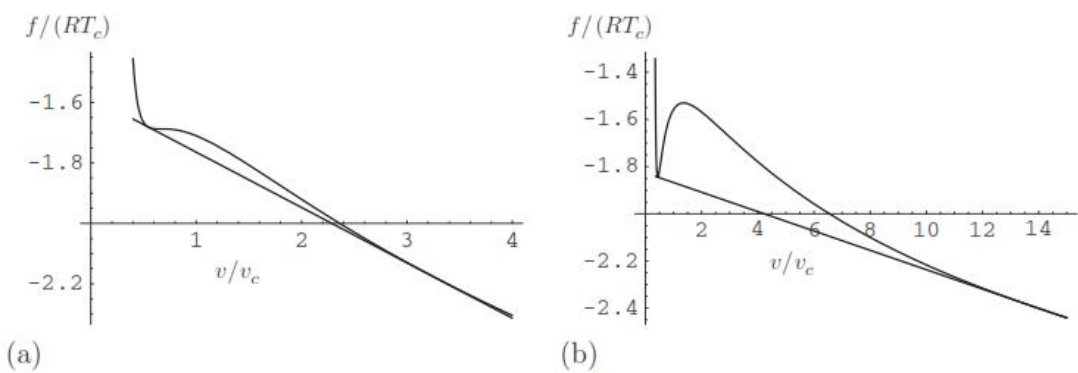
Untuk fluida van der Waals, bentuk eksplisit persamaan. (9.21) dan (9.24) adalah

$$\frac{RT}{v_1 - b} - \frac{a}{v_1^2} = \frac{RT}{v_2 - b} - \frac{a}{v_2^2} \tag{9.28}$$

Dan

$$-\frac{2a}{v_1} - RT \ln\left(\frac{v_1}{b - 1}\right) + \frac{RTv_1}{v_1 - b} = \frac{2a}{v_2} - RT \ln\left(\frac{v_2}{b - 1}\right) + \frac{RTv_2}{v_2 - b} \tag{9.29}$$

Untuk nilai tertentu T, persamaan simultan (9.28) dan (9.29) dapat diatasi v_1 dan v_2 lalu p dapat dievaluaasi dengan menggunakan persamaan . (9.2). Pada prinsipnya, solusi seperti itu senentukan bentuk celah miscibility, tetapi persamaan ini harus diselesaikan secara numerik karena mereka tidak dapat dituruti secara analitis. Representasi grafis mereka



Gambar 9–6 Representasi grafis dari solusi simultan dari Persamaan. (9.28) dan (9.29). (a) $T / T c = 27/32$, $v / v c = 0,548$ untuk cairan dan 3,241 untuk uap. Tekanannya $p / p c = 0.183$. (b) $T / T c = 20/32$, $v / v c = 0,440$ untuk cairan dan 13,585 untuk uap. Tekanannya $p / p c = 0,0411$.

Solusi disajikan dalam Gambar 9-6. Karena cairan dari uap memiliki vaolume molar yang berbeda, kurva f menjadi cukup fl pada nilai yang besar v dan solusi seperti initu sangat tidal praktis. Oleh karena itu, kitaberalih ke metode lalin untuk menunjukkan sifat dari solusi ini

9.4 Energi Bebas Gibbs

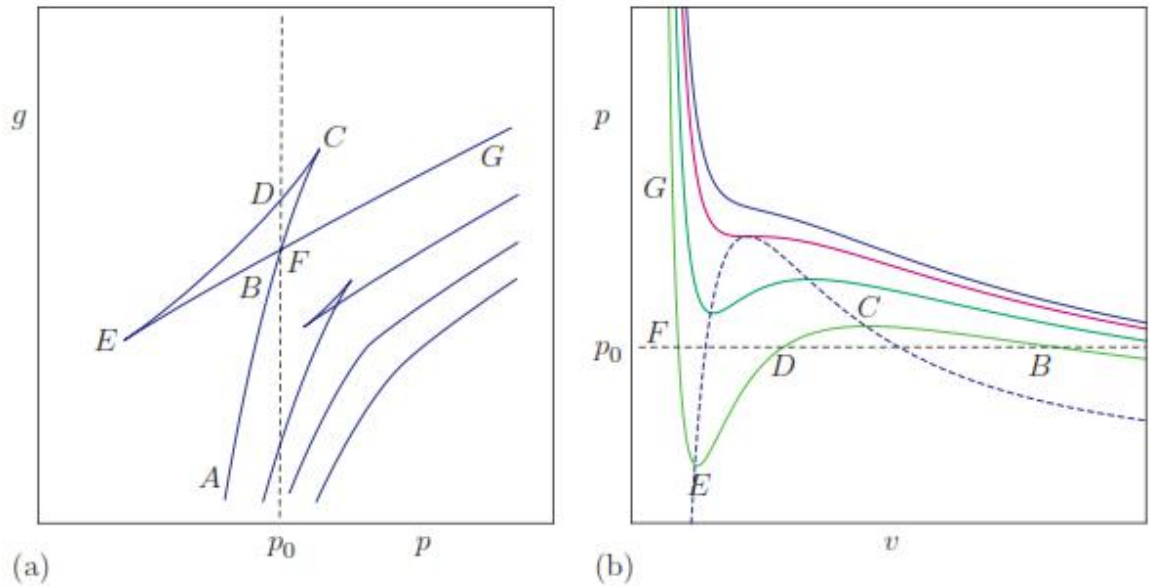
Untuk fluida van der waals bebas gibbs per mola adalah $p / p c = 0,0411$. Yang juga sama dengan potensial kimianya miu untuk sistem monokomponen itu bisa ditulis dalam bentuk

$$g = \frac{2a}{v} - RT \ln\left(\frac{v}{b - 1}\right) + \frac{RTv}{v - b} + f_0(T) \tag{9.30}$$

Dimana persamaan 92 da 913 telah digunakan. Persamaan (9.30) memberi masukan sebagai fungsi dati T dan p bisa dipecahkan v (p). Tapi sejak v adalah akar dari persamaan kubik 93 seseorang harus menulis eksoreksi analitik dengan 3 akarnya dengamn menggunakan rumus kubik dan kemudian mensubstiytusikannya ke persamaan (9.30). Ini kana menghasilkan ekspresi yang berat untuk g yang

erilaku fungsionalnya tidak akan mudah dianalisis. Prosedur yang lebih berguna adalah dengan memperhatikan persamaan (9.30) dan (9.2) untuk menjadi parametrik perwakilan 3 dari $g(T, p)$ dengan v sebagai parameter. Ini dapat dilakukan dengan cara menetapkan dimana Persamaan (9.2) dan (9.13) telah digunakan. Persamaan (9.30) memberi g sebagai fungsi dari T dan v , $0 < T < T_c$ tetapi ini bukan informasi yang sangat berguna karena kriteria ekuilibrium untuk g adalah nilai minimum untuk nilai yang diberikan T dan p . Persamaan (9.2) untuk p bisa dipecahkan $v(p)$. Tapi sejak v adalah akar dari persamaan kubik (9.3), seseorang harus menulis ekspresi analitis untuk tiga akarnya dengan menggunakan rumus kubik dan kemudian mensubstitusikannya ke Persamaan (9.30). Ini akan menghasilkan ekspresi yang berat untuk g yang perilakunya tidak akan mudah dianalisis. Prosedur yang lebih berguna adalah dengan memperhatikan Persamaan (9.30) dan (9.2) untuk menjadi parametrik Perwakilan 3 dari $g(T, p)$, dengan v sebagai parameter. Ini dapat dilakukan dengan menetapkan nilai tetap ke T dan kemudian mengizinkan v untuk berkisar melalui sekumpulan nilai numerik. Untuk setiap nilai numerik v , seseorang dapat menghitung sepasang nilai numerik $g - f_0(T)$ dan p , dan akhirnya membuat grafik g melawan p , seperti yang ditunjukkan di Gambar 9-7 Sebuah. Catat itu

³ Representasi parametrik adalah cara yang sangat efektif untuk merepresentasikan suatu fungsi, terutama jika fungsi tersebut bernilai ganda. Contoh sederhana adalah elips $x^2/a^2 + y^2/b^2 = 1$ yang dapat direpresentasikan secara parametrik dengan $x = a \cos \psi$ dan $y = b \sin \psi$, dimana ψ adalah parameter yang berkisar dari 0 hingga 2π karena elips dilintasi satu kali berlawanan arah jarum jam. Paket perangkat lunak yang kuat, seperti parametricplot of Mathematica © R, dapat digunakan untuk membangun plot dari fungsi tersebut dengan mudah.



Gambar 9-7 (a) Isoterm di p, g pesawat untuk dua suhu di bawah T_c , satu di T_c dan satu di atas T_c . Kurva berlabel untuk suhu terendah, $T/T_c = 27/32$. (b) Isoterm di v, p pesawat untuk suhu yang sesuai kepada orang-orang di (a). Isoterm dengan titik berlabel adalah untuk $T/T_c = 27/32$. Kurva putus-putus adalah spinodal. Titik a berada di luar gambar di sebelah kanan pada isoterm berlabel di (b). Segmen AB adalah uap yang stabil, SM adalah uap metastabil, CDE Apakah cairan tidak stabil, EF adalah cairan metastabil, dan FG adalah cairan stabil. Tekanannya p_0 memotong $T/T_c = 27/32$ isoterm di titik F dan B , sesuai dengan celah miscibility, dan juga pada titik D di cabang yang tidak stabil. Poin C dan E terletak di sepanjang kurva spinodal.

Ada tiga nilai g untuk berbagai p antara nilai maksimum dan minimum p yang sesuai dengan isoterm di p, v pesawat. Akar rangkap tiga ini berakhir di puncak g yang sesuai dengan titik-titik pada kurva spinodal. Poin di sepanjang kurva EDC sesuai dengan tidak stabil 4 Kondisi cairan di dalam spinodal. Poin bersama SM atau EF mewakili keadaan metastabil; mereka berada di luar daerah spinodal tetapi di dalam celah miscibility (celah yang memisahkan fase stabil, akan didefinisikan lebih tepat di bagian berikut). Serikat bersama AB dan FG stabil dan berada di luar batas celah miscibility. Secara konstan T , $dg = v dp$, dan sejak $v > 0$, isoterm g bersifat monoton meningkatkan fungsi p . Tapi untuk $T < T_c$, v adalah fungsi bernilai ganda dari p , jadi isoterm yang sesuai dari g memiliki tiga cabang monoton yang bergabung seperti yang ditunjukkan pada Angka 9-7. Untuk nilai $T \geq T_c$, ada satu cabang. Untuk $T = T_c$, isoterm mulai mirip dengan gas ideal,

$$g(p,T) = RT\ln(p/p_0) + g(p_0T), \text{ ideal gas,} \tag{9.31}$$

Dimana p_0 adalah beberapa tekanan referensi. Untuk cairan van der Waals di sembarang tempat T , satu bisa mengintegrasikan $dg = v dp$ secara konstan T oleh bagian-bagian, yang akan mengarah pada yang sudah diketahui Persamaan. (9.30).

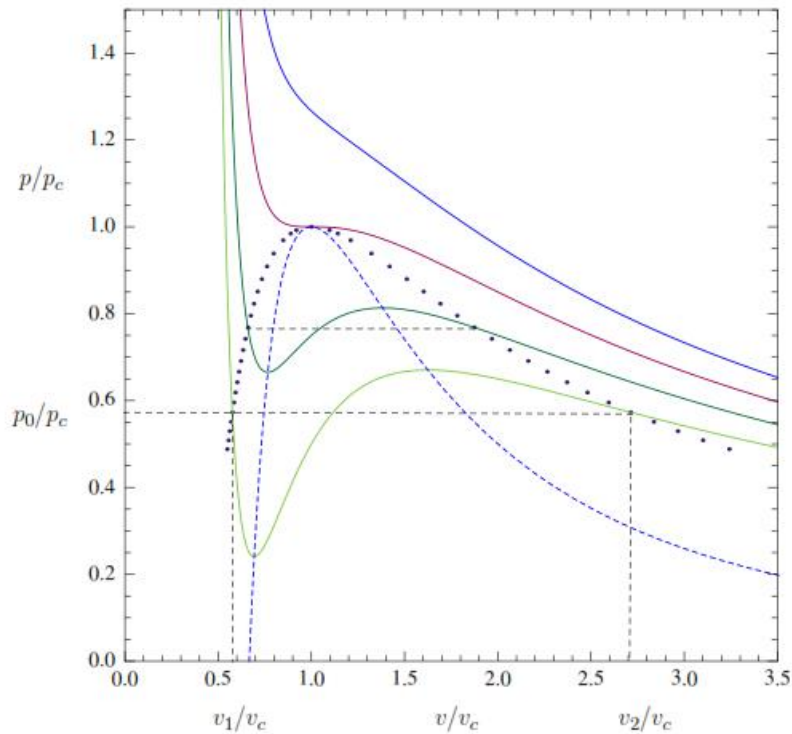
4 Kita bisa menarik kesimpulan ini berdasarkan fakta itu EDC di Gambar 9-7 a sesuai dengan daerah cembung dari sebuah kurva f sebagai fungsi dari v untuk tetap T . Perhatikan, bagaimanapun, bahwa kurva ABC dan EFG cekung. Hal ini karena adalah variabel intensif. Dengan metode Bab 7, kita tahu itu g adalah fungsi cembung dari p untuk keadaan tidak stabil tetapi fungsi cekung p untuk keadaan tidak stabil. Secara khusus, $\partial^2 f / \partial v^2 = - 1 / \partial^2 g / \partial p^2$.

9.4.1 Konstruksi Maxwell

Celah miscibility adalah wilayah dua fase yang memisahkan fase stabil. Untuk cairan van der Waals, celah ini memisahkan cairan stabil dari uap stabil. Titik di dalam celah miscibility tidak mewakili fase homogen melainkan campuran cairan dan uap dalam proporsi yang diberikan oleh aturan tuas yang dibahas segera di atas Persamaan. (9.27). Cara sederhana untuk menentukan kesenjangan miscibility secara grafis adalah konstruksi luas Maxwell yang sama. Menurut konstruksi ini, garis horizontal $p = p_0$ yang membuat area yang sama dengan sebuah isoterm di v, p pesawat memotong isoterm itu di perbatasan, v_1 dan v_2 , dari celah miscibility, seperti yang diilustrasikan dalam Gambar 9-8. Untuk membuktikan konstruksi ini, kami menulis ulang Persamaan. (9.13) dalam bentuk

$$f(v,T) = \int_{v_0}^v p(T,v')dv' + f(v_0,T) \tag{9.32}$$

Dimana v_0 adalah beberapa volume molar referensi dan fungsinya $p(T, v)$ diberikan oleh Persamaan. (9.2). Untuk sebuah tetap tekanan p_0 , kesetaraan energi bebas Gibbs molar pada dua volume yang berbeda, v_1 dan v_2 , yang terletak pada celah miscibility, memberi



Gambar 9–8 Konstruksi area Maxwell yang sama untuk menentukan celah miscibility. Isotherm dari atas ke bawah adalah $T / T_c = 32/30, 1, 30/32, 28/32$. Kurva putus-putus adalah spinodal dan kurva titik-titik adalah miscibility gap, dihitung secara numerik seperti yang dibahas dalam contoh soal. Garis horizontal putus-putus pada p_0 / p_c mengilustrasikan konstruksi luas yang sama untuk isotherm terendah dan garis horizontal yang lebih pendek menggambarkan luas yang sama konstruksi untuk isotherm terendah berikutnya.

$$-\int_{v_0}^{v_1} p(T,v)dv + f(v_0T) + p_0v_1 = -\int_{v_0}^{v_2} p(T,v)dv + f(v_0T) + p_0v_2 \tag{9.33}$$

Setelah membatalkan $f(v_0, T)$, Persamaan. (9.33) dapat ditulis ulang dalam formulir

$$-\int_{v_2}^{v_1} p(T,v)dv + p_0(v_1 + v_2) = 0 \tag{9.34}$$

Kemana kita akan mengambil $v_2 > v_1$ untuk berkorespondensi dengan Gambar 9–8 . Tapi $p_0 (v_1 - v_2) = \int_{v_2}^{v_1} p_0 dv$ adalah konstanta, jadi Persamaan. (9.34) $\int_{v_1}^{v_2} p_0 dv$ karena 1

$$-\int_{v_2}^{v_1} [p(T,v) - p_0]dv = 0 \tag{9.35}$$

Dalam Persamaan. (9.35), wilayah integrasi di mana $p (T, v) > p_0$ memberikan kontribusi positif sedangkan daerah mana $p (T, v) < p_0$ memberikan kontribusi negatif. Jika p_0 dipilih untuk memenuhi Persamaan. (9.35), area antara $p (T, v)$ kurva dan p_0 akan menjadi sama.

Ini membuktikan **konstruksi Maxwell** yang menahan fluida van der Waals. Namun, Konstruksi Maxwell berlaku umum untuk setiap fluida yang isothermnya di v, p pesawat memiliki fitur kualitatif dari fluida van der Waals. Hal ini dapat dilihat secara sederhana dari pengamatan Fermi [1, hal. 71] bahwa pekerjaan reversibel W dilakukan oleh sistem dalam proses isothermal reversibel siklik nol. Itu or \oint Observasi mengikuti dari fakta bahwa Persamaan. (3.28) (yang sama dengan Persamaan (3.33) untuk siklus eversibel) berlaku untuk proses seperti itu dan T dapat diambil di luar integral untuk memberi $\delta Q = 0$, yang membutuhkan $Q = 0$. Tapi untuk proses siklik, $U = 0$, jadi menurut hukum pertama, $W = 0$. Jadi \oint

$$\oint p dv = W = 0 \quad (9.36)$$

Oleh karena itu, seseorang dapat berintegrasi dari satu sisi celah miscibility ke sisi lainnya kurva $p(v, T)$ dan kemudian kembali ke sisi pertama di sepanjang garis $p = p_0$, sehingga membuktikan konstruksi Maxwell secara umum

Contoh Soal 9.2. Meskipun konstruksi Maxwell memungkinkan seseorang untuk memvisualisasikan kesenjangan miscibility, itu tidak memberikan penentuan kuantitatif yang akurat. Memecahkan Persamaan secara bersamaan. (9.28) dan (9.29) untuk menentukan gap miscibility dan mendiskusikan hubungan tekanan terhadap suhu pada gap miscibility.

Solusi 9.2. Ini hanya dapat dilakukan secara numerik karena bentuk transendental dari Persamaan. (9.29). Daripada memilih nilai spesifik dari konstanta a dan b , kami memperkenalkan variabel tak berdimensi $t = T/T_c$, $v_1 = v_1/v_c$, dan $v_2 = v_2/v_c$ dan tekanan tak berdimensi yang sesuai $y = p/p_c$. Persamaan tanpa dimensi yang setara adalah

$$\frac{8t}{3v_1 - 1} - \frac{3}{v_1^2} = \frac{8t}{3v_2 - 1} - \frac{3}{v_2^2} = y \quad (9.37)$$

Dan

$$-\frac{6}{v_1} - \frac{8t}{3} \ln(3v_1 - 1) + \frac{8tv_1}{3v_1 - 1} = -\frac{6}{v_2} - \frac{8t}{3} \ln(3v_2 - 1) + \frac{8tv_2}{3v_2 - 1} \quad (9.38)$$

Tidak lupa y untuk saat ini, kami menetapkan nilai t yang mengarah ke dua sekaligus persamaan dalam v_1 dan v_2 itu suatu diselesaikan secara numerik, misalnya dengan menggunakan prosedur seperti itu sebagai findroot di Mathematica®. Untuk melakukan ini, seseorang harus menentukan tebakan v_1 dan v_2 yang berfungsi sebagai titik awal untuk prosedur berulang; konstruksi Maxwell berguna dalam hal ini. Kemudian seseorang dapat menghitung nilai y untuk suhu tersebut dan ulangi seluruh proses untuk sejumlah suhu. Hasilnya adalah kurva titik-titik di Gambar 9-8 . Sepanjang celah miscibility, T merupakan fungsi peningkatan dari p sehingga akan ada juga celah yang dapat diubah di v, T bidang di mana kurva spinodal yang sesuai akan diberikan oleh Persamaan.(9.5), seperti yang diilustrasikan dalam Gambar 9-2

Solusi Biner

Orang biasanya menganggap larutan sebagai cairan, seperti garam atau gula yang dilarutkan dalam air. Ditermodinamika, kami menganggap solusi secara lebih umum sebagai fase homogen terdiri dari lebih dari satu spesies kimia, bercampur dalam skala atom, dan dengan demikian saling larut. Larutan bisa berupa padatan, cairan, atau gas, dan bisa mengandung angka berapa pun komponen kimia. Larutan biner terdiri dari dua komponen kimia, A dan B,

yang sederhananya akan kita sebut sebagai atom, meskipun sebenarnya mereka adalah molekul yang tidak memisahkan. Dalam larutan, komponen kimia dapat berinteraksi tetapi tidak dapat terbentuk molekul baru. Larutan jangan disamakan dengan campuran lebih dari satu fase.

Dalam bab ini kita akan membahas solusi biner dan kesetimbangan fase mereka. Jumlah tertentu larutan komponen kimia A dan B dapat dikarakterisasi dengan sekumpulan variabel keadaan terdiri dari suhu T , tekanan p dan komposisi yang dapat dinyatakan oleh salah satu fraksi mol, katakanlah X_B . Meskipun fase uap bisa dipertimbangkan, kami harus membatasi diri pada kasus penting fase terkondensasi (padatan dan cairan) untuk yang mana fungsi termodinamika, khususnya energi bebas Gibbs g per mol tidak sensitif terhadap tekanan kecuali untuk tekanan yang diterapkan sangat besar di banyak atmosfer. Ini benar karena $\partial g / \partial p = v$, volume molar, yang relatif kecil dibandingkan dengan fase gas. Oleh karena itu, masalah berkurang menjadi masalah di mana g bergantung secara efektif hanya dua variabel penting, T dan X_B , mirip dengan kasus sistem monokomponen di mana energi bebas molar Helmholtz f hanya bergantung pada dua variabel T dan v . Sebagai hasilnya, kita akan dapat menganalisis kesetimbangan dua fase dalam persamaan yang sama konstruksi tangen dan konstruksi akor, analog dengan monokomponen sistem. Kami akan menggambarkan perawatan kami dengan model sederhana, yaitu solusi ideal dan yang disebut solusi reguler, menyadari bahwa subjek diagram fase biner nyata bahan sangat besar dan cukup kompleks. Pembaca yang tertarik dirujuk ke materi literatur sains untuk analisis menyeluruh tentang sistem nyata.

10.1 Termodinamika Larutan Biner

Kami menganggap solusi biner yang terdiri dari komponen kimia A dan B. Internal energi U dari larutan semacam itu merupakan fungsi dari entropi S , volume V , dan mol nomor N_A dan N_B . Perbedaannya adalah

$$dU = T dS - p dV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B, \quad (10.1)$$

di mana T adalah suhu, p adalah tekanan, μ_A adalah potensi kimiawi komponen A dan μ_B adalah potensial kimia dari komponen B. $U = U(S, V, N_A, N_B)$ adalah persamaan,¹ sehingga berisi informasi lengkap tentang sistem. Persamaan Euler untuk U adalah

$$U = TS - pV + \mu_A N_A + \mu_B N_B \quad (10.2)$$

dan persamaan Gibbs-Duhem adalah

$$0 = S dT - V dp + N_A d\mu_A + N_B d\mu_B. \quad (10.3)$$

Ada empat persamaan keadaan, yang memberikan T , p , μ_A , dan μ_B sebagai fungsi dari S , V , N_A , dan N_B . Jadi

$$\begin{aligned} T &= \tilde{T}(S, V, N_A, N_B); & p &= \tilde{p}(S, V, N_A, N_B); \\ \mu_A &= \tilde{\mu}_A(S, V, N_A, N_B); & \mu_B &= \tilde{\mu}_B(S, V, N_A, N_B). \end{aligned} \quad (10.4)$$

Perhatikan, bagaimanapun, bahwa T , p , μ_A , dan μ_B adalah variabel intensif sehingga hanya dapat bergantung pada rasio variabel ekstensif S , V , N_A , dan N_B , yang hanya tiga yang independen.

Cara mudah untuk mereduksi tiga variabel intensif independen adalah untuk memasukkan besaran per mol $u = U / N$, $s = S / N$, $v = V / N$, $X_A = N_A / N$, dan $X_B = N_B / N$. Karena pecahan mol memenuhi $X_A + X_B = 1$, kita hanya perlu menyimpan salah satunya mereka, jadi kami mempertahankan tiga variabel independen s , v , dan X_B . Kemudian Persamaan. (10.1) - (10.3) menjadi

$$du = T ds - p dv + (\mu_B - \mu_A) dX_B; \quad (10.5)$$

$$u = Ts - pv + \mu_A(1 - X_B) + \mu_B X_B; \quad (10.6)$$

$$0 = s dT - v dp + (1 - X_B) d\mu_A + X_B d\mu_B. \quad (10.7)$$

Persamaan dapat ditulis

$$T = \tilde{T}(s, v, X_B); \quad p = \tilde{p}(s, v, X_B); \quad (10.8)$$

$$\mu_A = \tilde{\mu}_A(s, v, X_B); \quad \mu_B = \tilde{\mu}_B(s, v, X_B).$$

Karena s , v , dan X_B adalah independen, maka dimungkinkan untuk mengambil turunan parsial terkait ke salah satu dari mereka sambil menahan dua konstanta lainnya. Misalnya, dari Persamaan. (10.5) kita memperoleh²

$$\left(\frac{\partial u}{\partial X_B} \right)_{s,v} = (\mu_B - \mu_A). \quad (10.9)$$

Untuk mendapatkan μ_A dan μ_B secara terpisah, kita harus menyelesaikan Persamaan. (10.9) secara bersamaan dengan Persamaan. (10.6). Hasilnya adalah

$$\mu_A = u - Ts + pv - X_B \left(\frac{\partial u}{\partial X_B} \right)_{s,v}; \quad \mu_B = u - Ts + pv + (1 - X_B) \left(\frac{\partial u}{\partial X_B} \right)_{s,v}. \quad (10.10)$$

10.1.1 Energi Bebas Gibbs Molar

Dalam bekerja dengan solusi biner, kita akan sering prihatin dengan situasi di mana T dan p ditentukan dan seragam di seluruh sistem. Fungsi alami untuk digunakan untuk membahas situasi ini adalah energi bebas Gibbs $G = U - TS + pV$ atau Gibbs gratis energi permole $g = G / N = u - Ts + pv$. Ini karena informasi lengkap tentang sistem terkandung dalam fungsi $G = \tilde{G}(T, p, N_A, N_B)$ atau, untuk satu mol, dalam fungsi $g = \tilde{g}(T, p, X_B)$. Karena g terkait dengan u oleh transformasi Legendre, kita dapatkan

$$dg = -s dT + v dp + (\mu_B - \mu_A) dX_B; \quad (10.11)$$

$$g = \mu_A(1 - X_B) + \mu_B X_B; \quad (10.12)$$

$$0 = s dT - v dp + (1 - X_B) d\mu_A + X_B d\mu_B, \quad (10.13)$$

dan persamaan keadaan

$$s = \tilde{s}(T, p, X_B); \quad v = \tilde{v}(T, p, X_B); \quad (10.14)$$

$$\mu A = \tilde{\mu} A(T, p, XB); \mu B = \tilde{\mu} B(T, p, XB).$$

Perhatikan bahwa Persamaan. (10.13) sama dengan Persamaan. (10.7) tetapi dalam Persamaan. (10.12) dan (10.13) independen himpunan variabel adalah T, p, dan XB daripada s, v, dan XB dalam Persamaan. (10.5) dan (10.6).

Dengan diferensiasi parsial Persamaan. (10.11) kita dapatkan

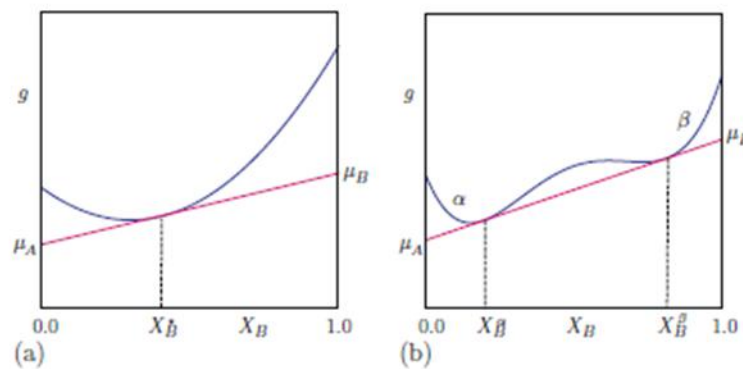
$$\left(\frac{\partial g}{\partial XB} \right)_{T,p} = (\mu B - \mu A), \quad (10.15)$$

yang menyerupai Persamaan. (10.9) kecuali bahwa g menggantikan u dan variabel T dan p sekarang dipegang konstan dalam diferensiasi. Solusi simultan dari Persamaan. (10.15) dan (10.12) memberi

$$\mu A = g - XB \left(\frac{\partial g}{\partial XB} \right)_{T,p}; \mu B = g + (1 - XB) \left(\frac{\partial g}{\partial XB} \right)_{T,p}. \quad (10.16)$$

10.1.2 Konstruksi Intersep dan Tangen Umum

Tidak seperti Persamaan. (10.10), Persamaan. (10.16) berisi fungsi yang sama dan turunan parsial dengan sehubungan dengan XB, sehingga persamaan ini dapat diinterpretasikan secara geometris. Ini diilustrasikan dalam Gambar 10–1a dari mana dapat dilihat bahwa μA hanyalah intersep pada $XB = 0$ dari garis singgung ke grafik g versus XB pada konstanta T dan p. Demikian pula, μB adalah intersep pada $XB = 1$ dari garis singgung yang sama. Saat titik singgung bergeser di sepanjang kurva, yang diperoleh dari perpotongan garis singgung apresiasi untuk μA dan μB sebagai fungsi dari nilai XB pada titik singgung. Prosedur ini dikenal sebagai metode penyadapan³



Gambar 10–1 (a) Sketsa $g(T, p, XB)$, dalam satuan sembarang, sebagai fungsi XB untuk T dan p tetap yang menggambarkan metode tersebut penyadapan. Perpotongan garis singgung $XB = 0$ dan $XB = 1$ memberikan nilai μA dan μB , masing-masing, pada titik singgung $X^* B$. (b) Konstruksi tangen umum. Potensi kimia setiap komponen sama besarnya. Fase α dan β memiliki komposisi X_B^α dan X_B^β pada titik singgung yang sama. Fase α stabil untuk $XB < X_B^\alpha$ dan fase β stabil untuk $XB > X_B^\beta$. Wilayah $X_B^\alpha < XB < X_B^\beta$ adalah celah miscibility.

Dari Gambar 10–1b, kita perhatikan bahwa grafik g versus XB bukanlah cembung, seperti halnya grafik kasus ketika fase tidak stabil dan lebih dari satu fase stabil terlibat.⁴ Dalam a kasus, garis singgung umum memotong kurva pada nilai XB yang memenuhi

$$\mu A(T, p, X_B^\alpha) = \mu A(T, p, X_B^\beta); \mu B(T, p, X_B^\alpha) = \mu B(T, p, X_B^\beta), \text{ Tangen Umum, } (10.17)$$

dimana X_B^α dan X_B^β adalah nilai XB di mana tangensi umum terjadi. Ini umum konstruksi tangen memecahkan masalah ekuilibrium untuk fase sistem biner. Ini analog dari konstruksi garis singgung untuk energi bebas molar Helmholtz, f, dibahas di Bab 9. Fase α stabil untuk $XB < X_B^\alpha$ dan β phase⁵ stabil untuk $XB > X_B^\beta$. Wilayah $X_B^\alpha < XB < X_B^\beta$ adalah celah miscibility dimana tidak ada fase homogeni

stabil; Ini adalah daerah dua fase di mana campuran α dengan komposisi X_B^α dan β dengan komposisi X_B^β stabil secara global.

Contoh Soal 10.1. Tunjukkan bahwa nilai XB yang sesuai dengan garis singgung yang sama konstruksi non-cembung g, seperti yang digambarkan pada Gambar 10–1b, tidak berubah jika linier fungsi XB ditambahkan ke g.

Solusi 10.1. Untuk fungsi g (x), nilai XB yang diubah oleh garis singgung yang sama adalah solusi untuk persamaan simultan

$$g'(x) = g'(y); g(x) - xg'(x) = g(y) - yg'(y), \quad (10.18)$$

di mana bilangan prima menunjukkan diferensiasi dan nilai tetap p dan T telah ditekan. Membiarkan $\tilde{g}(x) = g(x) + ax + b$ di mana a dan b adalah konstanta. Kemudian

$$g'(x) = g'(x) + a; \tilde{g}(x) - x\tilde{g}'(x) = g(x) - xg'(x) + b. \quad (10.19)$$

Oleh karena itu, jika \tilde{g} diganti dengan g dalam Persamaan. (10.18), konstanta a dan b membatalkan. Ini terjadi karena garis lurus adalah garis singgung persekutuanannya sendiri.

10.1.3 Konstruksi Akor

Kami juga memiliki konstruksi akor untuk sistem biner. Pertimbangkan sistem komposit terdiri dari satu mol dan terdiri dari fraksi mol f_1 bahan yang memiliki komposisi X_{B1} dan fraksi mol f_2 bahan yang memiliki komposisi X_{B2} . Misalkan totalnya komposit memiliki mol X_B^* komponen B, di mana $X_{B1} \leq X_B^* \leq X_{B2}$. Ini membutuhkan $f_1 + f_2 = 1$ dan $f_1 X_{B1} + f_2 X_{B2} = X_B^*$. Karena itu, pecahan f_1 dan f_2 diberikan oleh aturan pengungkit:

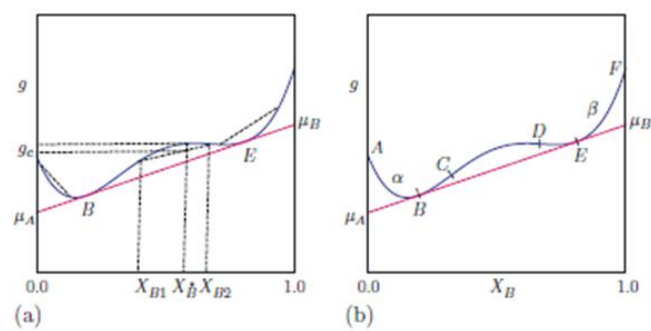
$$f_1 = \frac{X_{B2} - X_B^*}{X_{B2} - X_{B1}}; f_2 = \frac{X_B^* - X_{B1}}{X_{B2} - X_{B1}}; \text{aturan pengungkit.} \quad (10.20)$$

Energi bebas kutub Gibbs komposit adalah

$$\begin{aligned} gc &= f_1 g(T, p, X_{B1}) + f_2 g(T, p, X_{B2}) \\ &= g(T, p, X_{B1}) + \frac{X_{B2} - X_B^*}{X_{B2} - X_{B1}} [g(T, p, X_{B1}) - g(T, p, X_{B2})]. \end{aligned} \quad (10.21)$$

Dari Persamaan. (10.21), kita melihat bahwa gc terletak pada akor yang menghubungkan g (T, p, X_{B1}) dengan g (T, p, X_{B2}) pada grafik g versus XB pada T dan p tetap, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 10–2a. Sejak akor itu berada di bawah kurva, keadaan homogen dengan g (T, p, X_B^*) tidak stabil sehubungan dengan komposit, yang memiliki energi lebih rendah gc. Jika akor berada di atas kurva, maka akan homogeni bagian di bawahnya setidaknya dalam keadaan stabil secara lokal. Mereka hanya stabil secara global jika mereka berbaring di luar akor tangen umum BE. Sebuah keadaan yang secara lokal stabil tetapi secara global dikatakan tidak stabil menjadi metastabil dan dapat eksis untuk periode waktu yang signifikan jika kinetika nukleasi a fase baru lambat. Dengan demikian, kurva-g dapat dibedakan menjadi stabil, metastabil, dan tidak stabil daerah, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 10–2b. Situasinya mirip dengan analisis f (T, v) as fungsi v untuk T tetap, tetapi ada beberapa perbedaan. Untuk satu hal, aturan fase karena sistem biner memungkinkan hingga empat fase untuk

hidup berdampingan pada ekuilibrium, tidak hanya tiga sebagai untuk sistem monokomponen. Kedua, kami sekarang memiliki tiga variabel independen dari dua. Akibatnya, analisis sistem biner yang dipadatkan sering kali dibatasi pada tekanan atmosfer dan studi stabilitas fase sebagai T dan XB bervariasi. Prosedur seperti itu cukup umum karena fase terkondensasi memiliki volume molar yang cukup kecil dan praktis tidak dapat dimampatkan, mengakibatkan ketergantungan g yang sangat lemah pada tekanan. Untuk fase gas, yang memiliki volume molar yang relatif besar kira-kira berbanding terbalik dengan tekanan pada suhu konstan, ketergantungan g pada tekanannya besar dan tidak bisa diabaikan.



Gambar 10–2 (a) Grafik g versus XB pada T dan p tetap yang menggambarkan konstruksi akor. Energi gc dari a sistem komposit yang memiliki komposisi XB1 dan XB2 terletak di sepanjang akor yang memotong komposisi X_B^{*} dan lebih rendah dari g (T, p, X_B^{*}) dari bahan homogen, yang tidak stabil. Akor di sebelah kiri satu titik B. Garis singgung umum terletak di atas kurva, sehingga status di bawahnya stabil. Akor di dekat titik E lainnya garis singgung umum terletak di atas kurva, sehingga status di bawahnya stabil secara lokal, tetapi status di sebelah kiri E hanya metastabil karena komposit di sepanjang BE akan memiliki energi yang lebih rendah. (b) C dan D adalah titik-titik infleksi dimana ∂²g / ∂X²B = 0. Cabang AB fase stabil α, BC metastabil α, CD adalah cabang tidak stabil, DE metastabil β dan EF adalah fase stabil β.

10.2 Solusi Ideal

Pertama-tama kami akan memberikan gambaran singkat tentang solusi biner ideal dari sudut pandang mekanika statistik dasar.⁶ Misalkan NA adalah banyaknya mol A, NB banyaknya mol B, dan N = NA + NB jumlah total mol. Kami bisa menjelaskan dengan baik sistem dalam hal bilangan, NA dan NB, dari atom A dan B, dan N = NA + NB jumlah total atom. Deskripsi terakhir ini lebih berhubungan dengan statistic Mekanika, yang bisa kita lihat sebagai berikut. Misalkan kita memiliki solusi yang ideal, dalam yang mana atom A dan B bercampur tetapi tidak berinteraksi secara kimiawi. Banyaknya cara itu kita bisa menyusun atom-atom tersebut

$$\Omega = \frac{N!}{N_A!N_B!} \tag{10.22}$$

Menurut Persamaan. (3.77), ini mengarah ke entropi pencampuran

$$\Delta S^{\text{ideal}} = k_B \ln \frac{N!}{N_A!N_B!} \sim k_B [N \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B], \tag{10.23}$$

dengan perkiraan Stirling $\ln N \sim N \ln N - N$, valid untuk bilangan besar, telah digunakan.⁷ Simbol digunakan di sini untuk mengingatkan kita bahwa entropi ini merupakan tambahan dari entropi dengan jumlah atom A dan B yang sama dalam keadaan tidak larutnya. Dengan memperkenalkan fraksi mol (atau atom) $X_A = N_A / N = N_A / N$ dan $X_B = N_B / N = N_B / N$, Persamaan. (10.2) menjadi

$$\Delta S^{\text{ideal}} = -Nk_B [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B] = -NR [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B], \tag{10.24}$$

yang dikenal sebagai entropi pencampuran yang ideal.

Dalam hal variabel ekstensif, Persamaan. (10.24) dapat ditulis dalam formulir

$$\Delta S^{\text{ideal}} = -R [NA \ln(NA/N) + NB \ln(NB/N)], \quad (10.25)$$

yang dapat diambil sebagai definisi, terlepas dari derivasi dari mekanika statistik. Solusi ideal adalah di mana S^{ideal} adalah satu-satunya entropi selain entropi komponen yang tidak larut, dan yang entalpi pencampuran H , juga dikenal sebagai “Panas pencampuran,” adalah nol. Ini mensyaratkan bahwa tidak ada interaksi kimiawi antara komponen A dan B. Jadi

$$\Delta H^{\text{ideal}} = 0. \quad (10.26)$$

Jika ada interaksi kimia selain pencampuran mekanis A dan B, $H \neq 0$ dan solusinya tidak ideal. Kita akan membahas model solusi seperti itu di Bagian 10.4.

Oleh karena itu, seluruh energi bebas Gibbs dari solusi ideal adalah

$$\begin{aligned} G &= NA\mu_A^0(T, p) + NB\mu_B^0(T, p) - T_{\text{Sideal}} \\ &= NA\mu_A^0(T, p) + NB\mu_B^0(T, p) + RT [NA \ln(NA/N) + NB \ln(NB/N)], \end{aligned} \quad (10.27)$$

dimana $\mu_A^0(T, p) = g_A(T, p)$ adalah energi bebas Gibbs per mol A murni dan $\mu_B^0(T, p) = g_B(T, p)$ adalah permole energi bebas Gibbs dari B.⁸ murni Potensi kimianya adalah

$$\mu_A = \left(\frac{\partial g}{\partial NA} \right)_{T, p, NB} = \mu_A^0(T, p) + RT \ln(NA/N), \quad (10.28)$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial g}{\partial NB} \right)_{T, p, NA} = \mu_B^0(T, p) + RT \ln(NB/N). \quad (10.29)$$

Untuk energi bebas Gibbs, kita mempunyai

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right)_{p, NA, NB} = H, \quad (10.30)$$

yang dapat dibuktikan dengan memperhatikan bahwa $G/T = H/T - S$ dan melaksanakan yang disyaratkan diferensiasi. Menerapkan Persamaan. (10.30) ke Persamaan. (10.27) menunjukkan bahwa ΔS^{ideal} tidak berkontribusi ke H , konsisten dengan Persamaan. (10.26), jadi kami dapatkan

$$H = NA \left(\frac{\partial(\mu_A^0/T)}{\partial(1/T)} \right)_{p, NA, NB} + NB \left(\frac{\partial(\mu_B^0/T)}{\partial(1/T)} \right)_{p, NA, NB} = NAh_A + NBh_B, \quad (10.31)$$

di mana h_A dan h_B adalah entalpi molar A dan B.

Pada basis per mol, entropi pencampuran yang ideal adalah

$$\Delta S^{\text{ideal}} = -R [XA \ln XA + XB \ln XB] = -R [(1 - XB) \ln(1 - XB) + XB \ln XB] \quad (10.32)$$

dan energi bebas Gibbs molar yang sesuai adalah

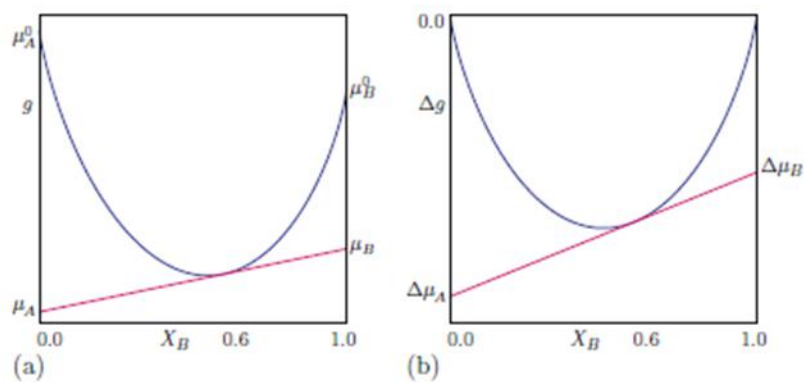
$$g = (1 - XB) \mu_A^0(T, p) + XB \mu_B^0(T, p) + RT [(1 - XB) \ln(1 - XB) + XB \ln XB]. \quad (10.33)$$

Gambar 10–3a menunjukkan plot g sebagai fungsi XB . Kami bisa mendapatkan bahan kimia potensi grafis dari metode penyadapan. Kami juga bisa menggunakan analitik rumus Persamaan. (10.16), yang merupakan dasar dari konstruksi garis singgung bersama, untuk mendapatkan

$$\mu_A = \mu_A^0(T, p) + RT \ln(1 - XB); \quad \mu_B = \mu_B^0(T, p) + RT \ln XB. \quad (10.34)$$

Potensi kimia dalam Persamaan. (10.34) sama seperti pada Persamaan. (10.28) dan (10.29) kecuali untuk notasi. Perhatikan bahwa $\mu_B = -\infty$ untuk $XB = 0$. Hal ini dapat ditelusuri kembali ke fakta bahwa ΔS^{ideal} memiliki kemiringan tak terbatas pada $NB = 0$. Lebih tepatnya, anggota pertama di sisi kanan Persamaan. (10.23) menunjukkan bahwa $\Delta S^{\text{ideal}} = 0$ untuk $NB = 0$ dan $S^{\text{ideal}} = k_B \ln N$ untuk $NB = 1$. Kemiringannya di $NB = 0$ oleh karena itu $k_B \ln N$ yang sebenarnya berhingga tetapi divergen secara logaritmik sebagai $N \rightarrow \infty$ dalam batas termodinamika. Demikian pula, $\mu_A = -\infty$ untuk $XB = 1$.

Dari Gambar 10–3a kita melihat bahwa g adalah fungsi konveks dari X_B , jadi ada stabil fasa homogen untuk setiap nilai X_B ; dengan kata lain, ada rangkaian lengkap kelarutan bersama. Secara khusus, solusi homogen stabil sehubungan dengan pemisahan fasa ke keadaan komposit. Pada suhu dimana murni A dan B murni kedua padatan kristal, mereka hanya dapat membentuk larutan padat untuk semua X_B jika keduanya sama struktur kristal. Contohnya adalah silikon dan germanium (Si, Ge) yang keduanya merupakan berlian kubik, atau nikel dan tembaga (Ni, Cu) yang keduanya merupakan kubik berpusat muka. Solusi yang solid pasangan unsur-unsur ini dibentuk dengan mengganti satu atom dengan atom lainnya yang sama kisi kristal adalah solusi ideal untuk perkiraan pertama. Begitu pula jika T di atas titik leleh dari A murni dan B murni, seseorang mungkin memiliki cairan yang ideal.



Gambar 10–3 (a) Plot g versus X_B untuk solusi ideal menurut Persamaan. (10.33). Potensi kimiawi komponen murni adalah μ_A^0 dan μ_B^0 . Pada $X_B = 0,6$, perpotongan garis singgung menghasilkan potensial kimia μ_A dan μ_B . (b) Plot g versus X_B untuk solusi ideal menurut Persamaan. (10.35). Pada $X_B = 0,6$, perpotongan dari garis singgung memberi perbedaan potensial kimia $\mu_A = \mu_A - \mu_A^0$ dan $\mu_B = \mu_B - \mu_B^0$.

Seringkali lebih mudah untuk menghilangkan pertimbangan dari konstituen yang tidak tercampur dengan mendefinisikan

$$\Delta g := g - (1 - X_B) \mu_A^0(T, p) - X_B \mu_B^0(T, p) = RT [(1 - X_B) \ln(1 - X_B) + X_B \ln X_B]. \quad (10.35)$$

Gambar 10–3b menunjukkan plot g sebagai fungsi X_B . Nilai minimumnya terjadi untuk $X_B = 0,5$ dan memiliki nilai $-RT \ln 2 = -0.693RT$. Menerapkan metode penyadapan ke g memberikan perbedaan potensial kimia $\mu_A = \mu_A - \mu_A^0$ dan $\mu_B = \mu_B - \mu_B^0$.

10.3 Diagram Fase untuk Zat Padat Ideal dan Cairan Ideal

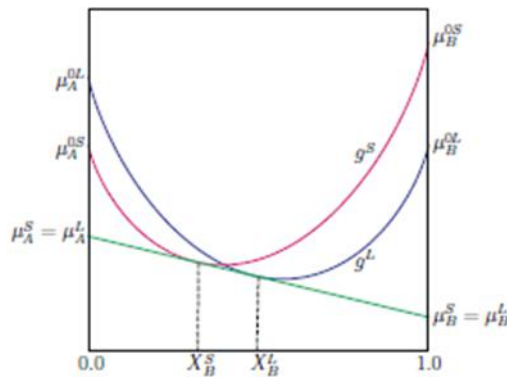
Seperti yang telah kita lihat di atas, g atau g untuk solusi biner yang ideal adalah fungsi cembung dari X_B , dan ini bisa terjadi di bawah atau di atas titik leleh komponen murni. Pertanyaan yang menarik adalah: Apa yang terjadi pada suhu di antara titik leleh dari elemen murni? Misalnya, Si meleleh pada 1685 K dan Ge meleleh pada 1210,4 K. Selain itu, Ni meleleh pada 1736 K dan Cu meleleh pada 1356,5 K. Jawabannya adalah terdapat celah miscibility dan pemisahan fasa menjadi komposit, sebagian padat dan sebagian cair. Kami menganalisis situasi ini sebagai penerapan solusi ideal model, dan secara sewenang-wenang mengambil A menjadi komponen yang memiliki titik lebur lebih tinggi, T_A . Jadi $T_A > T_B$, di mana T_B adalah titik leleh B. Untuk cairan ideal, kita punya

$$\mu_A^L = \mu_A^{0L}(T, p) + RT \ln(1 - X_B); \mu_B^L = \mu_B^{0L}(T, p) + RT \ln X_B, \quad (10.36)$$

dan untuk padatan yang ideal

$$\mu_A^S = \mu_A^{0S}(T, p) + RT \ln(1 - X_B); \mu_B^S = \mu_B^{0S}(T, p) + RT \ln X_B, \quad (10.37)$$

dimana superskrip L dan S yang menunjukkan cairan dan padat telah ditambahkan ke Persamaan. (10.34). Untuk suhu T yang memenuhi $T_A > T > T_B$, kita tahu bahwa $\mu_A^{0L}(T, p) > \mu_A^{0S}(T, p)$ dan $\mu_B^{0L}(T, p) < \mu_B^{0S}(T, p)$. Oleh karena itu, grafik $g^L = \mu_A^L(1 - X_B) + \mu_B^L X_B$ dan $g^S = \mu_A^S(1 - X_B) + \mu_B^S X_B$ menghasilkan dua kurva yang bersilangan, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10–4. Dengan menerapkan kesamaan



Gambar 10–4 Kurva g^L untuk larutan cair ideal dan g^S untuk larutan padat ideal versus X_B untuk suhu T antara titik leleh A murni dan murni B. Konstruksi garis singgung yang sama berlaku, dengan garis singgung di X_{B^S} dan X_{B^L} . Saat suhu berubah, kurva bergeser, menghasilkan perubahan titik-titik singgung yang sama.

konstruksi bersinggungan dengan Gambar 10–4, kita melihat bahwa ada kesenjangan miscibility untuk $X_{B^S} < X_B < X_{B^L}$. Di sini, X_{B^S} dan X_{B^L} adalah komposisi di mana tangensi umum terjadi untuk nilai T sesuai dengan gambar. Karena T bervariasi, kurva ini bergeser dan kita bisa melacaknya miscibility gap di bidang X_B, T . Hasilnya adalah diagram fase biner "tipe lensa", seperti diplot pada Gambar 10–5.

10.3.1 Persamaan untuk Kesenjangan Miscibility

Persamaan untuk menentukan nilai X_{B^S} dan X_{B^L} yang sesuai dengan batas dari miscibility gap dalam X_B , bidang T dapat ditentukan dengan menyamakan potensial kimia:

$$\mu_A^L(T, p, X_B^L) = \mu_A^S(T, p, X_B^S); \mu_B^L(T, p, X_B^L) = \mu_B^S(T, p, X_B^S). \quad (10.38)$$

Substitusi Persamaan. (10.36) dan (10.37) menjadi Persamaan. (10.38) memberikan:

$$\begin{aligned} \mu_A^{0L}(T, p) - \mu_A^{0S}(T, p) &= RT \ln \left(\frac{1 - X_B^S}{1 - X_B^L} \right); \\ \mu_B^{0L}(T, p) - \mu_B^{0S}(T, p) &= RT \ln \left(\frac{X_B^S}{X_B^L} \right). \end{aligned} \quad (10.39)$$

Untuk melangkah lebih jauh, diperlukan suatu model untuk mengevaluasi perbedaan potensial kimiawi di sebelah kiri Persamaan. (10.39). Kami menulis ini di formulir

$$\begin{aligned} \Delta \mu_A &:= \mu_A^{0L}(T, p) - \mu_A^{0S}(T, p) = \Delta h_A - T \Delta s_A; \\ \Delta \mu_B &:= \mu_B^{0L}(T, p) - \mu_B^{0S}(T, p) = \Delta h_B - T \Delta s_B, \end{aligned} \quad (10.40)$$

di mana h_A dan h_B adalah perbedaan entalpi (cair dikurangi padatan) dan s_A dan s_B adalah

perbedaan entropi yang sesuai. Kami berasumsi sebagai perkiraan bahwa entalpi ini dan perbedaan entropi adalah konstanta yang kita hubungkan dengan membutuhkan $\mu_A = 0$ pada $T = T_A$ dan $\mu_B = 0$ pada $T = T_B$. Ini memberikan $h_A = T_A s_A$ dan $h_B = T_B s_B$, jadi Persamaan. 10.40 menjadi sekitar

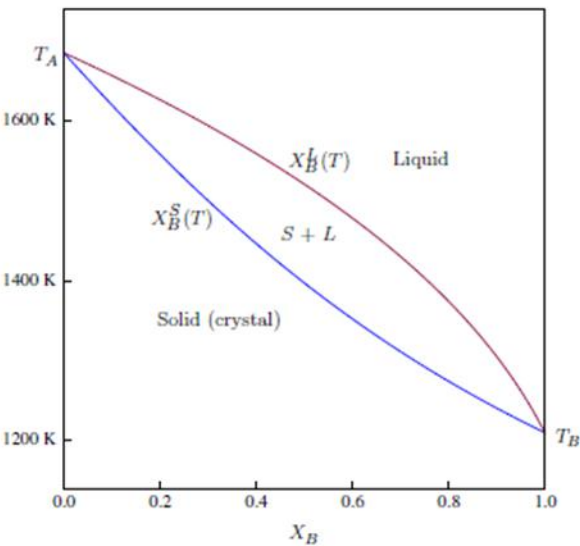
$$\Delta\mu_A = \Delta h_A(1 - T/T_A); \Delta\mu_B = \Delta h_B(1 - T/T_B). \tag{10.41}$$

Kami mengenali h_A dan h_B sebagai kalor fusi laten masing-masing per mol dan mengamati Persamaan itu. (10.41) memiliki tanda aljabar yang diharapkan, yaitu $\mu_A > 0$ dan $\mu_B < 0$ untuk $T_A > T > T_B$. Pandangan alternatif dari Persamaan. (10.41) adalah menganggap bahwa mereka adalah pemimpin istilah dalam ekspansi dalam variabel $(T - T_A) / T_A$ dan $(T - T_B) / T_B$. Substitusi Persamaan. (10.41) menjadi Persamaan. (10.39) menunjukkan bahwa $X_{SB} < X_{LB}$ seperti yang diharapkan dan

$$\left(\frac{1-X_B^S}{1-X_B^L}\right) = \exp \left[- \frac{\Delta h_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) \right] \equiv EA(T);$$

$$\left(\frac{X_B^S}{X_B^L}\right) = \exp \left[- \frac{\Delta h_B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \right] \equiv EB(T). \tag{10.42}$$

Untuk $T_A > T > T_B$, kita mencatat bahwa $0 < EA(T) < 1$ dan $0 < EB(T) < 1$. Memecahkan Persamaan. (10.42) untuk X_{SB} dan X_{LB} memberi



Gambar 10–5 Diagram fase terkomputasi untuk larutan padat ideal dan larutan cair ideal untuk konstanta fisik yang menyerupai A = Si dan B = Ge. Plotnya menunjukkan X_{SB} dan X_{LB} sebagai fungsi T menurut Persamaan. (10.43). $T_A = 1685\text{K}$ dan $T_B = 1210,4\text{K}$.

$$X_{SB} = EB(T) \frac{1-EA(T)}{1-EA(T)EB(T)};$$

$$X_{LB} = \frac{1-EA(T)}{1-EA(T)EB(T)}. \tag{10.43}$$

Kami mengamati dari Persamaan. (10.43) bahwa X_{SB} dan X_{LB} meningkat dari 0 menjadi 1 dengan $X_{SB} \leq X_{LB}$ sebagai T menurun dari T_A ke T_B .

Untuk membuat sebidang Persamaan. (10.43) kita membutuhkan beberapa nilai numerik dari fisik konstanta. Jika A adalah Si dan B adalah Ge, maka $h_A / (RT_A) = 3,59$ dan $h_B / (RT_B) = 3,14$. Gambar 10–5 menunjukkan plot diagram fase yang dihasilkan. Ada celah miscibility dengan sebuah "bentuk lensa" yang menghubungkan titik leleh A dan B. Di atas celah miscibility, larutan cair stabil, dan di bawahnya larutan padat stabil. Kurva $X_{SB}(T)$ adalah disebut solidus dan $X_{LB}(T)$ disebut liquidus. Untuk titik di dalam celah jarak pandang, a solusi homogen tidak stabil, sehingga keadaan kesetimbangan yang sesuai adalah komposit, terdiri dari larutan sebagian cair dan sebagian larutan padat. Jumlah zat padat dan cair dalam komposit ini diatur oleh aturan tuas.

Contoh Soal 10.2. Untuk diagram fasa yang digambarkan pada Gambar 10–5, apa molnya fraksi padatan dalam kesetimbangan dengan cairan pada $T = 1600\text{K}$ jika komposisi keseluruhan $X_B = 0,22$ fraksi mol? Seberapa besar perbedaan potensial kimia A dalam padatan ini dari pada padatan murni A pada $T = 1600\text{K}$?

Solusi 10.2. Pada $T = 1600\text{K}$, diperkirakan komposisi pada solidus dan liquidus 0,13 dan 0,28. Berdasarkan aturan tuas, fraksi tunggal dari benda padat adalah $(0,28-0,22) / (0,28-0,13) = 0,4$. Dari yang pertama dari Persamaan. (10.37) kami mendapatkan $\mu_S - \mu_0S = RT \ln(1 - X_B) = 3200 \ln(1-0,13) = -456 \text{ kal / mol}$.

Contoh Soal 10.3. Untuk larutan ideal XB yang sangat encer 1, kembangkan perkiraan rumus untuk koefisien distribusi $k = X_{SB} / X_{LB}$ dan kemiringan dX_{LB} / dT .

Solusi 10.3. Dari persamaan kedua. (10.42) kita dapat memperkirakan $T = T_A$ untuk mendapatkan $k = E_B(T_A) = \text{konstanta} < 1$. Kemudian kita ambil turunan dari persamaan pertama. (10.42) sehubungan dengan T dan mengevaluasi hasilnya di $X_{SB} = X_{LB} = 0$ dan $T = T_A$ untuk mendapatkan

$$\frac{d(X_{LB} - X_{SB})}{dT} = - \frac{h_A}{RT^2 A}. \quad (10.44)$$

Kemudian gunakan k untuk menghilangkan X_{SB} memberi

$$dX_{LB} \frac{dT}{dT} = - \frac{h_A}{RT^2 A} (1 - k). \quad (10.45)$$

Hasil ini terkait dengan hukum penurunan titik beku J. H. van't Hoff untuk larutan padat encer [22, hal. 235]. Rumus serupa dapat diperoleh di ujung lain dari diagram fasa untuk $X_A = 1$. Hasilnya adalah $k = X_{SA} / X_L = 1 / E_A(T_B) = \text{konstanta} > 1$ dan $dX_L / dT = h_B / [(k - 1) RT^2 B]$.

10.4 Solusi Reguler

Solusi reguler yang disebut adalah solusi yang memiliki entropi pencampuran yang ideal, tetapi juga panas pencampuran dari bentuk

$$\Delta H^{reg} = \tilde{\Omega} X_A X_B = \tilde{\Omega} (1 - X_B) X_B \quad (10.46)$$

dimana $\tilde{\Omega}$ adalah konstanta. Dalam pendekatan kuasikimia [23], panas pencampuran ini muncul dari interaksi antara atom A dan B dalam perkiraan medan rata-rata. Jika korelasi antar atom diabaikan, probabilitas interaksi AA, AB, dan BB hanyalah istilah di sisi kanan ekspresi.

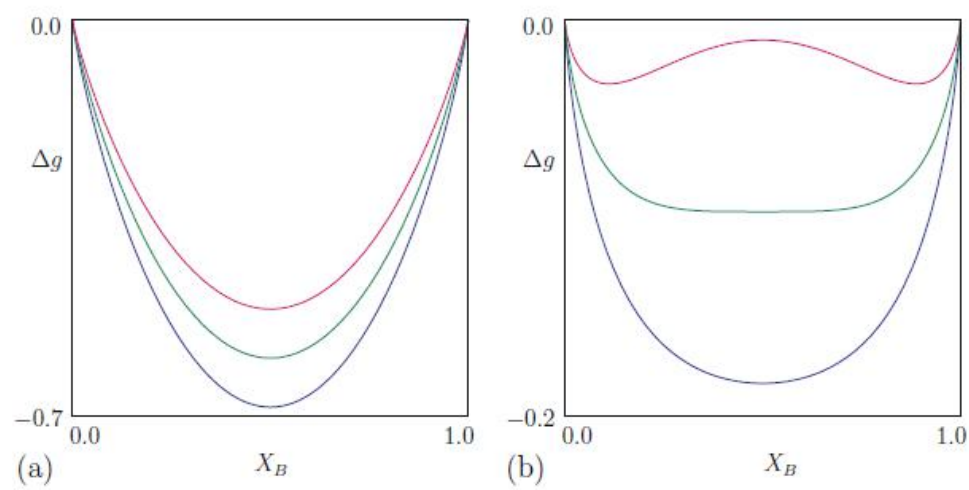
$$1 = (X_A + X_B)^2 = X_A^2 + 2X_A X_B + X_B^2 \quad (10.47)$$

If E_{AA} , E_{AB} , dan E_{BB} adalah energi interaksi masing-masing, maka energi pembentukan larutan A dan B dari A murni dan B murni sebanding dengan

$$E_{AA} X_A^2 + 2E_{AB} X_A X_B + E_{BB} X_B^2 - E_{AA} X_A - E_{BB} X_B = 2X_A X_B [E_{AB} - \left(\frac{1}{2}\right)(E_{AA} + E_{BB})] \quad (10.48)$$

Untuk mendapatkan energi sebenarnya untuk N mol, kita perlu mengalikannya dengan $(1/2) N z$, di mana z adalah bilangan koordinasi (jumlah signifikan, mungkin terdekat) tetangga, yang kita memenuhi $RT_c / \omega = 1/2$. Perhatikan skala vertikal yang berbeda (satuan $|\omega|$). (a) Δg , solusi reguler menarik dan (b) Δg , solusi reguler tolak.

⁹Energi-energi ini negatif untuk tarikan dan positif untuk tolakan. Disini kita membahas fasa terkondensasi pada tekanan konstan, jadi perbedaan antara energi dan entalpi tidak penting.



Gambar 10–6 Plot Δg versus X_B untuk solusi reguler menurut Persamaan. (10.51). (a) Untuk $RT / \omega = -3/8, -1/2, -5/8$ untuk kurva atas ke bawah, ada kaitan antara A dan B, dan Δg adalah cembung. (b) Untuk $RT / \omega = 3/8, 1/2, 5/8$ untuk kurva atas ke bawah, ada tolakan relatif dari A dan B. Δg cembung pada T tinggi tetapi mengembangkan bagian cekung pada T rendah, menghasilkan celah miscibility yang diberikan oleh konstruksi tangen umum. Suhu kritis asumsikan sama untuk komponen murni dan solusinya. Faktor (1/2) muncul untuk menghindari penghitungan ganda. Ini menghasilkan

$$\tilde{\Omega} \approx N_Z[E_{AB} - \left(\frac{1}{2}\right)(E_{AA} + E_{BB})] \tag{10.49}$$

Hal utama yang kita pelajari dari Persamaan. (10.49) adalah bahwa $\tilde{\Omega}$ akan menjadi negatif jika atom A tertarik ke atom B lebih dari atom-atom ini tertarik ke jenisnya sendiri. Jika tidak, akan ada tolakan bersih atom A dan B, dan $\tilde{\Omega}$ akan positif. Jika $\tilde{\Omega}$ positif, kami mengantisipasi bahwa celah kelancaran akan memformat suhu yang cukup rendah.

Oleh karena itu kami menganggap $\tilde{\Omega}$ sebagai parameter empiris dari model solusi reguler dan melanjutkan untuk menganalisis termodinamika. Energi bebas total pencampuran adalah

$$\Delta G = \Delta H^{reg} - T\Delta S^{ideal} = \tilde{\Omega}X_A X_B + RT[N_A \ln \left(\frac{N_A}{N}\right) + N_A \ln \left(\frac{N_A}{N}\right)] \tag{10.50}$$

Untuk satu mol, ini menjadi

$$\Delta g = \omega X_B(1 - X_B) + RT[(1 - X_B) \ln (1 - X_B) + X_B \ln X_B] \tag{10.51}$$

dimana $\omega \colon = \tilde{\Omega}/N$ adalah nilai parameter interaksi per mol.

Gambar 10–6 menunjukkan beberapa plot Δg versus X_B untuk beberapa suhu dan nilai ω . Untuk $\omega < 0$ (daya tarik relatif A dan B) Δg adalah cembung. Dalam hal ini, A dan B saling larut untuk semua X_B , sama seperti solusi ideal. Untuk $\omega > 0$ (tolakan relatif A dan B) Δg adalah cembung pada T tinggi tetapi mengembangkan bagian cekung pada T rendah. Oleh karena itu, celah miscibility berkembang pada T yang cukup rendah dan batasnya ditentukan oleh konstruksi garis singgung bersama.

Di dalam celah miscibility adalah kurva spinodal, yang merupakan lokus di bidang X_B, T dari titik-titik di mana Δg berubah dari cembung menjadi cekung. Untuk menghitung kurva spinodal, kita selesaikan

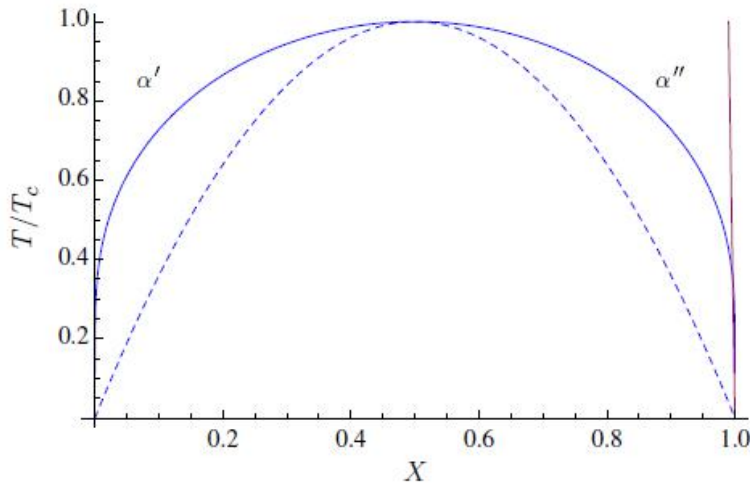
$$\frac{\partial^2 \Delta g}{\partial X_B^2} = -2\omega + RT\left(\frac{1}{X_B} + \frac{1}{1-X_B}\right) = 0 \tag{10.52}$$

yang menghasilkan

$$X_B(1 - X_B) = RT/(2\omega) \tag{10.53}$$

Nilai maksimum $X_B(1 - X_B)$ adalah 1/4 dan terjadi pada $X_B = 1/2$. Bagian atas kurva spinodal terjadi pada suhu kritis

$$T_c = \omega/(2R) \quad (10.54)$$



Gambar 10–7 Batas celah miscibility (kurva padat) dan kurva spinodal (kurva putus-putus) untuk solusi reguler. Untuk $T > T_c$ terdapat fase padat yang stabil α dengan kelarutan padat yang lengkap. Untuk $T < T_c$, fase stabilnya adalah α dan α yang memiliki struktur kristal yang sama dengan α tetapi komposisinya berbeda. Titik antara celah miscibility dan kurva spinodal mewakili α' metastabil untuk $X_B < 1/2$ atau metastable α'' untuk $X_B > 1/2$. Sebuah titik di dalam kurva spinodal menunjukkan fase yang tidak stabil. Fase tidak stabil atau metastabil pada akhirnya akan berubah menjadi komposit yang terdiri dari fase α dan α yang terletak pada celah miscibility pada suhu yang sama dan dalam proporsi yang diberikan oleh aturan tuas.

karena untuk suhu yang lebih tinggi Persamaan. (10.53) tidak memiliki akar yang diizinkan. Dari bentuk Persamaan. (10.53), kita melihat bahwa kurva spinodal adalah simetris terhadap $X_B = 1/2$. Dengan membuat substitusi $X_B = 1/2 - X$ kita dapat menuliskan persamaan spinodal ke dalam bentuk

$$\frac{T}{T_c} = 1 - 4X^2 \quad (10.55)$$

yang merupakan parabola yang berkisar dari $X = -1/2$ hingga $X = 1/2$ dengan maksimumnya pada $T = T_c$. Spinodal diwakili oleh kurva putus-putus pada Gambar 10–7.

Untuk menghitung batas celah miscibility, kita membutuhkan potensial kimianya. Ini dapat diperoleh dengan diferensiasi luas¹⁰ ΔG yang diberikan oleh Persamaan. (10.50) dengan

¹⁰Perhatikan bahwa seseorang harus menulis $\tilde{\Omega}X_A X_B = \omega N_A N_B / (N_A + N_B)$ sebelum melakukan diferensiasi.

sehubungan dengan N_A dan N_B atau dengan menggunakan Δg intensif yang diberikan oleh Persamaan. (10.51) dan metode penyadapan. Hasilnya adalah

$$\mu_A - \mu_0 A(T, p) = RT \ln(1 - X_B) + \omega X_B^2; \mu_B - \mu_0 B(T, p) = RT \ln X_B + \omega(1 - X_B)^2; \quad (10.56)$$

Perhatikan bahwa dengan menggunakan ΔG atau Δg dari pada G atau g , kita mendapatkan $\Delta \mu_A = \mu_A - \mu_0 A(T, p)$ dan $\Delta \mu_B = \mu_B - \mu_0 B(T, p)$. Menyamakan potensial kimia untuk A dan B pada X_{B1} dan X_{B2} memberikan

$$\begin{aligned} RT \ln(1 - X_{B1}) + \omega X_{B1}^2 &= RT \ln(1 - X_{B2}) + \omega X_{B2}^2 \\ RT \ln X_{B1} + \omega(1 - X_{B1})^2 &= RT \ln X_{B2} + \omega(1 - X_{B2})^2 \end{aligned} \quad (10.57)$$

Memecahkan Persamaan. 10.57 tampaknya tangguh pada pandangan pertama, tetapi studi simetri mereka mengungkapkan bahwa batas celah miscibility simetris sehubungan dengan $X_B = 1/2$. Hal ini dapat ditunjukkan dengan membuat substitusi $X_{B1} = 1/2 - X$ dan $X_{B2} = 1/2 + X$, dalam hal ini keduanya menjadi¹¹

$$RT \ln \left(\frac{1}{2} + X \right) + \omega \left(\frac{1}{2} - X \right)^2 = RT \ln \left(\frac{1}{2} - X \right) + \omega \left(\frac{1}{2} + X \right)^2 \quad (10.58)$$

Persamaan (10.58) dapat diatur ulang untuk menghasilkan

$$\ln \left[\frac{\frac{1}{2}+X}{\frac{1}{2}-X} \right] = 4(T_c - T)X \quad (10.59)$$

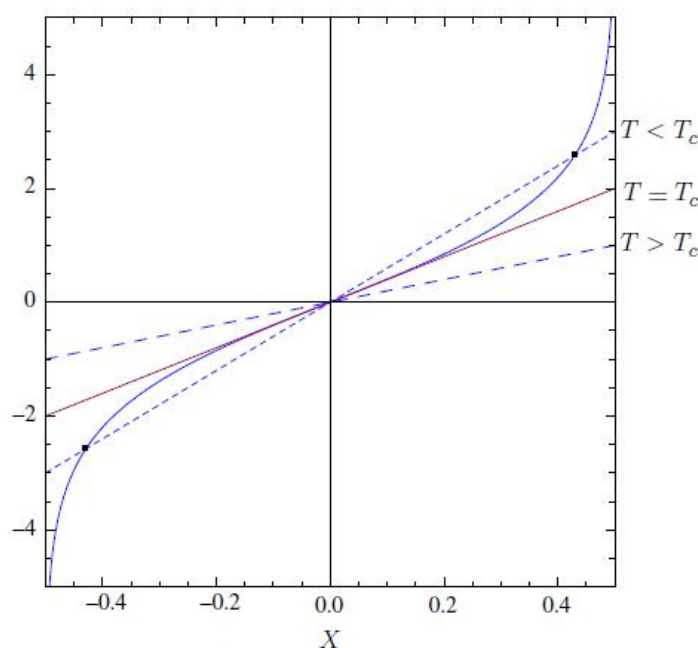
dimana Persamaan. (10.54) telah digunakan. Fungsi di sisi kiri Persamaan. (10.59) dibuat sketsa pada Gambar 10–8 bersama dengan tiga kemungkinan untuk sisi kanan. Untuk $T = T_c$, garis penuh bersinggungan dengan kurva di $X = 0$, yang sesuai dengan puncak kesenjangan jarak di $X_B = 1/2$. Untuk $T > T_c$ hanya ada satu akar pada $X = 0$ yang sesuai dengan keadaan stabil $X_B = 1/2$ pada kurva Δg cembung. Untuk $T < T_c$ ada dua akar yang tidak sama, besarnya sama tetapi bertanda berlawanan, dan sesuai dengan nilai X_{B1} dan X_{B2} yang berbeda pada celah miscibility. Akar pada $X = 0$ untuk $T < T_c$ berhubungan dengan keadaan tidak stabil pada $X_B = 1/2$ pada kurva atas Gambar 10–6b. Jadi untuk $T < T_c$ keadaan kesetimbangan sistem adalah komposit yang terdiri dari satu fasa¹² α' yang memiliki komposisi $1/2 - |X|$ dan fase lain α'' memiliki komposisi $1/2 + |X|$, dimana X adalah akar dari Persamaan. (10.59). Batas celah miscibility yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 10–7.

Perhatikan dari Gambar 10–7 bahwa bagian atas celah miscibility lebih datar daripada kurva spinodal. Perluasan Persamaan. (10.59) dalam pangkat X menunjukkan untuk X kecil itu

$$\frac{T}{T_c} = 1 - \left(\frac{4}{3}\right)X^2 - \left(\frac{64}{45}\right)X^4 \dots \quad (10.60)$$

¹¹Penentuan jarak miscibility yang lebih singkat dapat dilakukan dengan mencatat dari Gambar 10–6b bahwa garis singgung bersama memiliki kemiringan nol. Jadi kita bisa menyelesaikan $\partial^2 \Delta g / \partial X_B^2 = 0$ yang juga akan menghasilkan Persamaan. (10.59). Akan tetapi, kami mengikuti prosedur yang lebih umum, karena model solusi lain tidak memiliki kesimetrian yang tinggi dan kemiringan garis singgung yang sama bukanlah nol.

¹²Seperti disebutkan di atas, model solusi reguler hanya masuk akal untuk fasa padat jika mereka memiliki struktur kristal yang sama. Ketika terjadi gap miscibility gap, maka fasa-fasa dalam komposit kesetimbangan masih memiliki struktur kristal yang sama, tetapi komposisi berbeda. Oleh karena itu kami menunjukkan satu dengan α' dan yang lainnya dengan α'' , menyimpan notasi α dan β untuk model di mana struktur kristal yang berbeda terjadi. Untuk sistem yang memiliki celah miscibility liquid, biasanya menggunakan L' dan L'' .



Gambar 10–8 Plot dari $\ln \left[\frac{\frac{1}{2}+X}{\frac{1}{2}-X} \right]$ versus X dan perbandingan dengan $4(T_c / T) X$. Garis penuh adalah untuk $T = T_c$ dan bersinggungan dengan kurva di $X = 0$, yang sesuai dengan puncak kesenjangan miscibility. Untuk $T > T_c$, diilustrasikan oleh garis dengan garis putus-putus besar untuk $T = 2T_c$, hanya ada akar pada $X = 0$, yang

berhubungan dengan keadaan stabil pada kurva Δg cembung. Untuk $T < T_c$, diilustrasikan dengan garis putus-putus kecil untuk $T = (2/3) T_c$, Persamaan. (10.59) memiliki dua akar bukan-nol yang terletak pada celah miscibility; akarnya di $X = 0$ sesuai dengan keadaan tidak stabil di $X_B = 1/2$.

yang harus dibandingkan dengan Persamaan. (10.55). Untuk larutan beraturan, puncak celah jarak terjadi pada suhu T_c dan komposisi $X_B = 1/2$ dan tiga turunan parsial pertama dari Δg terhadap X_B sama dengan nol di sana. Ini tidak umum, bagaimanapun, karena hilangnya turunan pertama hanya karena kesimetrisan model solusi biasa.

Untuk model solusi umum, kita tahu bahwa kurva spinodal adalah lokus dari titik-titik infleksi Δg dan oleh karena itu diberikan oleh

$$\frac{\partial^2 \Delta g}{\partial X_B^2} = 0 \quad (10.61)$$

Di bagian atas spinodal, dua titik belok seperti itu bergabung, yang membutuhkan

$$\frac{\partial^3 \Delta g}{\partial X_B^3} = 0 \quad (10.62)$$

Oleh karena itu, di bagian atas celah miscibility, turunan parsial kedua dan ketiga dari Δg sehubungan dengan X_B menghilang secara bersamaan. Ini menentukan T_c dan X_c yang sesuai. Karena g berbeda dari Δg hanya dengan fungsi linier X_B , Persamaan. (10.61) dan (10.62) juga tahan jika Δg diganti dengan g .

10.5 Solusi Biner Umum

Kami baru saja menggores permukaan subjek solusi biner dan diagram fase mereka. Secara umum, diagram fase biner jauh lebih rumit dan menampilkan topologi yang rumit termasuk eutektika, perarsitektur, dan terjadinya beberapa fase antara. Pembaca yang tertarik mengacu pada Lupis [5, bab VIII] untuk diskusi yang sangat menyeluruh tentang diagram fase biner, dengan perhatian khusus pada hubungannya dengan kurva energi bebas. Buku oleh DeHoff [21] mencurahkan beberapa bab rinci untuk subjek ini dan melanjutkan untuk menangani solusi multikomponen, yang sangat penting secara praktis untuk memahami paduan komersial. Namun demikian, kami telah membahas semua fisika esensial dan konstruksi terpenting (metode intersep, garis singgung umum, aturan tuas, konstruksi akor) yang memungkinkan analisis model yang lebih umum. Untuk ringkasan informasi tentang diagram fase bahan nyata, pembaca mengacu pada tiga volume yang diedit oleh Massalski [24].

Kekuatan Eksternal dan Sistem Koordinat Rotasi

Dalam Bab 6 kami mengembangkan kriteria kesetimbangan sistem termodinamika di bawah berbagai Kondisi. Dengan tidak adanya gaya eksternal, kriteria tersebut termasuk meminimalkan energi internal U untuk sistem yang tidak bekerja pada entropi konstan S dan minimalisasi energi bebas Helmholtz F untuk sistem yang tidak bekerja pada suhu konstan, T . Dalam Bab ini, kami menggeneralisasi kondisi kesetimbangan untuk memasukkan gaya eksternal, seperti gaya gravitasi dan elektromagnetik, yang dapat menggunakan gaya benda dan bekerja pada sistem.

Pada kesetimbangan, sistem seperti itu biasanya tidak homogen. Misalnya, dalam kasus gravitasi, tekanan, dan potensi kimiawi akan menjadi fungsi posisi dalam sampel.¹ Kita akan membatasi pengembangan kita pada gaya eksternal konservatif yang dapat diturunkan dari fungsi potensial. Kemudian kondisi kesetimbangan dapat diekspresikan dengan mudah dalam istilah potensial baru, seperti potensial kimia gravitasi dan potensial elektrokimia yang seragam pada kesetimbangan.

Kami memeriksa secara rinci kondisi kesetimbangan untuk gas ideal multikomponen dan cairan biner dalam medan gravitasi yang seragam. Kemudian kami memperlakukan sistem berputar dengan menggunakan potensial yang berhubungan dengan gaya sentrifugal. Terakhir, kami memberikan penjelasan singkat tentang medan listrik terapan.

11.1 Kondisi Keseimbangan

Kami mulai dengan Persamaan ketidaksetaraan. (6.19) yang kita tulis ulang dalam bentuk

$$dU + \delta w < 0, \text{ konstanta } S, \text{ proses natural, tertutup secara kimiawi,} \quad (11.1)$$

di mana kami telah menulis ketidaksetaraan yang ketat untuk membatasi perhatian kami pada proses aktual yang selalu alami dan tidak dapat diubah. Ini menghilangkan proses reversibel hipotetis yang sebenarnya tidak ada kekuatan pendorong. Untuk mencapai keseimbangan, semua proses alami yang tidak dapat diubah tersebut harus dicegah. Oleh karena itu, suatu keadaan akan berada dalam ekuilibrium jika semua variasi virtual sistem, yang kami tunjukkan dengan δ diterapkan pada U , melanggar Persamaan. (11.1), yaitu,

$$\delta U + \delta W \geq 0, \text{ konstanta } S, \text{ tertutup secara kimiawi, semua variasi maya.} \quad (11.2)$$

¹Dalam bab ini, kami menggunakan metode kalkulus variasi untuk menangani sistem yang tidak homogen. Subjek ini diperlakukan dalam banyak referensi standar, misalnya [25, hal. 198] dan [26, hal. 164]. Hasil utama, bagaimanapun, dapat dihargai dan dalam banyak kasus diterapkan tanpa pemahaman lengkap tentang derivasi mereka.

Yang kami maksud dengan variasi virtual adalah variasi bayangan yang kompatibel dengan kendala sistem tetapi tidak selalu memenuhi hukum termodinamika. Jika semua variasi virtual memenuhi Persamaan. (11.2), semuanya melanggar hukum termodinamika, jadi tidak ada proses alami yang tidak dapat diubah yang mungkin dan sistem berada dalam kesetimbangan.

Kami selanjutnya membatasi diri pada kasus di mana satu-satunya pekerjaan dilakukan melawan kekuatan eksternal konservatif. Jadi, terdapat fungsi potensial Φ sedemikian rupa sehingga $\delta w = \delta \Phi$ dan di mana δ diterapkan untuk Φ menunjukkan perubahan Φ karena variasi virtual, tidak seperti arti umum dari sistem δw yang berarti sedikit pekerjaan, bukan perubahan pekerjaan. Kami akan mengasumsikan bahwa volume keseluruhan sistem adalah konstan. Persamaan kriteria keseimbangan kami. (11.2) karena itu menjadi

$$\delta (U + \Phi) \geq 0, \text{ konstanta } S \text{ dan } V, \text{ tertutup secara kimiawi, semua variasi maya.} \quad (11.3)$$

Meskipun Persamaan. (11.3) adalah kriteria yang valid untuk keseimbangan, akan sulit jika bukan tidak mungkin untuk mewujudkannya secara eksperimental karena seseorang harus menemukan cara untuk mempertahankan konstanta entropi. Secara teoritis, bagaimanapun, seseorang dapat memenuhi batasan entropi konstan melalui pengali Lagrange λ dan mempertimbangkan variasi virtual dari bentuk $\delta (U + \Phi - \lambda S)$, tetapi kita juga harus memastikan bahwa sistem secara kimiawi tertutup. Untuk kesederhanaan, pertama-tama kami melarang reaksi kimia. Oleh karena itu, kami juga memperkenalkan pengali Lagrange tambahan λ_i untuk setiap komponen kimia dan memperolehnya

$$\delta (U + \Phi - \lambda S - \sum_i \lambda_i N_i) \geq 0 \text{ konstanta } V, \text{ semua variasi virtual.} \quad (11.4)$$

Seperti biasa dengan Lagrangemultipliers, kita dapat memilih λ dan λ_i nanti untuk memenuhi kendala bilangan entropi konstan dan bilangan mol konstan.² Dengan mengikuti metodologi ini, tidak mengherankan, bahwa $\lambda = T$ pada kesetimbangan, jadi suhu absolut dari sistemnya adalah sebuah konstanta.

Pendekatan alternatif adalah dengan mengasumsikan di awal bahwa sistem yang bersangkutan bersentuhan dengan reservoir panas yang memiliki suhu T konstan dan bahwa sistem dipertahankan pada suhu T selama proses apa pun yang dipertimbangkan. Kemudian kembali ke Persamaan. (6.19) dengan $T_s = T$ tetapi membiarkan S bervariasi memberi

$$dF + \delta w < 0, T \text{ konstan, proses alami, tertutup secara kimiawi,} \quad (11.5)$$

dengan $F = U - TS$ adalah energi bebas Helmholtz. Kemudian jika terdapat fungsi potensial sehingga satu-satunya pekerjaan yang dilakukan adalah $\delta w = \delta \Phi$, seperti dibahas di atas, pengali Lagrange λ_i dapat digunakan untuk memastikan penutupan kimia. Ini menghasilkan kriteria kesetimbangan

$$\delta (F + \Phi - \sum_i \lambda_i N_i) \geq 0, T \text{ dan } V \text{ konstan, semua variasi virtual.} \quad (11.6)$$

Kami melanjutkan untuk mengilustrasikan penggunaan kriteria ekuilibrium, Persamaan. (11.4) atau Persamaan. (11.6), secara ekstensif untuk kasus gaya gravitasi dan kemudian membahas beberapa gaya lainnya.

²Kita dapat membatasi massa M_i dari setiap komponen kimia dengan sama baiknya karena $M_i = m_i N_i$, di mana m_i adalah berat molekul. Ini akan mengubah nilai λ_i tetapi bukan fakta bahwa mereka hanyalah konstanta. Hal ini sering dilakukan ketika gaya yang dipertimbangkan disebabkan oleh gravitasi, yang bekerja pada massa, dan disukai oleh Gibbs [3, hal. 144].

11.2 Bidang Gravitasi Seragam

Pertama-tama kami mempertimbangkan kasus medan gravitasi seragam yang memberikan konstanta ke bawah percepatan g per satuan massa pada semua spesies kimia. Kami mengambil sumbu z dari kartesian sistem koordinat menjadi vertikal ke atas, "ke atas" didefinisikan sebagai antiparalel dengan percepatan karena gravitasi. Dalam hal itu,

$$\Phi = \int_V \rho g z d^3x + \text{constant}, \quad (11.7)$$

dimana $\rho = \sum_i \rho_i$ adalah massa jenis lokal dan integralnya melebihi volume konstan V dari sistem. Kami menggunakan massa daripada mol untuk menyederhanakan bentuk potensi gravitasi.³ Energi internal total, entropi, dan massa masing-masing spesies diberikan oleh

$$U = \int_V u d^3x; S = \int_V s d^3x; M_i = \int_V \rho_i d^3x, \quad (11.8)$$

di mana kerapatan energi internal, kerapatan entropi, dan kerapatan massa dilambangkan dengan u_v, s_v , dan p_i masing-masing.

Kami memperlakukan cairan multikomponen yang du_v diberikan oleh Persamaan. (5.64) kecuali kami menggunakan kepadatan parsial P_i sebagai pengganti konsentrasi mol c_i , menghasilkan

$$du_v = T ds_v + \sum_{i=1}^k \mu_i^m d\rho_i. \quad (11.9)$$

Kemudian persamaan kriteria ekuilibrium umum. (11.4) menjadi

$$\int \left[\frac{\partial u_v}{\partial s_v} \delta s_v + \sum_{i=1}^k \frac{\partial u_v}{\partial \rho_i} \delta \rho_i + g z \delta \rho - \lambda \delta s_v - \sum_{i=1}^k \lambda_i^m \delta \rho_i \right] d^3x \geq 0. \quad (11.10)$$

Dengan mengidentifikasi turunan parsial, menggunakan $\delta \rho = \sum_{i=1}^k \delta \rho_i$ dan suku pengelompokan, Persamaan. (11.10) menjadi

$$\int \left[(T - \lambda) \delta s_v + \sum_{i=1}^k (\mu_i^m + g z - \lambda_i^m) \delta \rho_i \right] d^3x \geq 0. \quad (11.11)$$

Kemudian dengan membutuhkan Persamaan. (11.11) agar benar untuk semua variasi virtual yang independen dan sewenang-wenang δs_v dan $\delta \rho_i$, baik positif maupun negatif, satu-satunya kemungkinan adalah koefisiennya nol. Jadi kita mendapatkan kondisi $\kappa + 1$

$$T = \lambda \quad (11.12)$$

³Potensi kimia yang sesuai μ_i^m adalah per satuan massa dan terkait dengan yang per mol oleh $\mu_i^m = \mu_i / m_i$ dengan m_i adalah berat molekul. Konsisten dengan perubahan ini, kami menggunakan massa total $M_i = \int \rho_i d^3x$ bukan jumlah mol total N_i , jadi pengali Lagrange λ saya akan memiliki unit yang sesuai.

dan

$$\mu_i^m + gz = \lambda_i^m; i = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (11.13)$$

Oleh karena itu, pada kesetimbangan, suhu konstan dan seragam, seperti yang diantisipasi di diskusi tentang Persamaan. (11.4), tetapi potensi kimianya μ_i^m dari setiap komponen kimia tidak lagi seragam. Sebaliknya, jumlahnya $\mu_i^m + gz$, yang sering disebut sebagaipotensial kimia gravitasi, seragam. Untuk alasan ini, μ saya sering dirujuk sebagai potensi kimia intrinsik karena mereka sama dengan yang tidak ada kekuatan luar. Tentu saja seseorang juga bisa menggabungkan potensi ϕ dengan U untuk membentuk yang baru potensial $U^* = U + \phi$ yang kepadatannya akan memiliki diferensial

$$du_v = T ds_v + \sum_{i=1}^k (\mu_i^m + gz) d\rho_i \quad (11.14)$$

di mana potensi kimia gravitasi muncul secara langsung.

Menurut Persamaan. (11.13), nilai potensial kimia intrinsik akan bergantung secara linier pada z pada kesetimbangan. Melalui persamaan Gibbs-Duhem, kita dapat menghubungkannya dengan ketergantungan tekanan pada z . Persamaan Euler (lihat Persamaan (5.43)) per satuan volume dapat tertulis

$$u_v = Ts_v - p + \sum_{i=1}^k \mu_i^m \rho_i. \quad (11.15)$$

Dengan mengambil diferensial dari Persamaan. (11.15) dan mengurangi Persamaan. (11.9), persamaan GibbsDuhem yang diperlukan ditemukan

$$s_v dT - dp + \sum_{i=1}^k \rho_i d\mu_i^m = 0. \quad (11.16)$$

Namun, kita sudah tahu bahwa suhunya konstan, jadi

$$dp = \sum_{i=1}^k \rho_i d\mu_i^m. \quad (11.17)$$

Dari Persamaan. (11.13), $d\mu_i^m = -g dz$, jadi Persamaan. (11.17) hasil

$$dp = - \sum_{i=1}^k \rho_i g dz = -\rho g dz, \quad (11.18)$$

dimana densitas total ρ bergantung pada tekanan dan komposisi lokalnya. Tentu saja Persamaan. (11.17) dapat dipanggil atas dasar kesetimbangan mekanik dengan menggunakan mekanik interpretasi tekanan, tetapi di sini muncul secara alami sebagai konsekuensi dari penerapan hukum termodinamika. Untuk cairan komponen tunggal dengan kompresibilitas dapat diabaikan, ρ sering dapat diperlakukan sebagai konstanta dan Persamaan. (11.18) dapat diintegrasikan untuk memberi $P = \rho g z + P_0$,

di mana p_0 adalah tekanan pada $z = 0$. Dalam kasus gas ideal komponen tunggal molekul berat m , $\rho = mp / RT$ dan Persamaan. (11.18) dapat diintegrasikan untuk memberi

$$p = p_0 \exp - mgz / RT , \quad (11.19)$$

yang sering disebut dengan hukum atmosfer.

Tentu saja atmosfer bumi tidak gas ideal komponen tunggal dan suhunya tidak seragam, jadi Persamaan. (11.19) hanya akan memberikan perkiraan kasar untuk penurunan tekanannya dengan ketinggian. Apakah kami menggunakan Persamaan. (11.6) di awal, dengan T dianggap diberlakukan dan seragam dari awalnya, kita bisa menggunakan diferensial

$$df_v = \sum_{i=1}^k \mu_i^m d\rho_i \quad (11.20)$$

dan dapatkan

$$\int \left[\sum_{i=1}^k (\mu_i^m + gz - \lambda_i^m) \delta \rho_i \right] d^3x \geq 0, \quad (11.21)$$

yang untuk $\delta \rho_i$ sewenang-wenang dari salah satu tanda langsung mengarah ke Persamaan. (11.13).

Contoh Soal 11.1. Jika reaksi kimia tunggal diperbolehkan, tunjukkan bahwa kondisinya kesetimbangan dalam medan gravitasi seragam sama dengan tidak adanya reaksi seperti itu tetapi ada kondisi tambahan agar reaksi berada dalam kesetimbangan.

Solusi 11.1. Ketika reaksi kimia diperbolehkan dalam sistem yang homogen, disebut diferensial dari jumlah mol komponen i diberikan dengan menggabungkan Persamaan. (5.120) dan (5.123) untuk mendapatkan $dN_i = \nu_i dN_{\sim} + dN_i^{ext}$ Berikutnya i , di mana ν_i adalah koefisien stoikiometri untuk reaksi, dN_{\sim} adalah perubahannya dalam variabel kemajuan reaksi, dan dN_i^{ext} i adalah jumlah mol komponen i yang memasuki sistem dari luarnya. Untuk sistem yang tidak homogen dengan volume konstan, kita punya

$$\delta N_i^{ext} = \int V [\delta c_i - \nu_i \delta c_{\sim}] d^3x, \quad (11.22)$$

di mana c_i adalah konsentrasi komponen i dalam mol per satuan volume dan c_{\sim} adalah kemajuan variabel per satuan volume. Untuk memastikan penutupan kimiawi dari sistem kami, Persamaan. (11.4) harus digantikan oleh

$$\delta (U + \phi - \lambda S - \sum_0 \lambda_i N_i^{ext}) \geq 0, \text{ constant } V, \text{ all virtual variations.} \quad (11.23)$$

Mengingat bahwa reaksi kimia dinyatakan dalam mol, maka akan bijaksana untuk menyatakan semuanya kuantitas lain dalam hal c_i , bukan ρ_i . Misalnya, kepadatan di Persamaan. (11.7) untuk harus diganti dengan $\rho = \sum_i^k m_i c_i$. Jadi Persamaan. (11.23) menjadi

$$\int \left[(T - \lambda) \delta s_v + \sum_{i=1}^k (\mu_i + m_i gz - \lambda_i) \delta c_i + \sum_{i=1}^k \lambda_i \nu_i \delta c_{\sim} \right] d^3x \geq 0. \quad (11.24)$$

Variasi sewenang-wenang δV memberikan Persamaan. (11.12) sedangkan variasi sembarang dari c_i memberikan $\mu_i + m_i gz = \lambda_i$, yang sama dengan Persamaan. (11.13) dibagi dengan m_i . Variasi sembarang dari c_{\sim} memberikan tambahan kondisi

$$0 = \sum_{i=1}^k \lambda_i \nu_i = \sum_{i=1}^k [\mu_i + m_i g z] \nu_i, \quad (11.25)$$

yang merupakan kondisi reaksi kimia berada dalam kesetimbangan. Tapi karena massa kekal dalam reaksi kimia, kita punya $\sum_{i=1}^k m_i \nu_i = 0$, jadi Persamaan. (11.25) tereduksi menjadi $\sum_{i=1}^k m_i \nu_i = 0$, yang sama seperti yang diperoleh di Bagian 5.7 (dan juga nanti di Bab 12, Persamaan (12.29)) tidak adanya gravitasi. Namun demikian, kuantitas $\mu_i + m_i g z$ dalam Persamaan. (11.25) seragam kesetimbangan, yang menunjukkan dengan jelas bahwa reaksi kimia berada dalam kesetimbangan di setiap ketinggian z , meskipun setiap μ_i bervariasi secara linier dengan z .

11.2.1 Gas Ideal Multikomponen dalam Gravitasi

Gas ideal multikomponen adalah larutan ideal (lihat Bagian 10.2) komponen kimia, yang masing-masing mematuhi hukum gas ideal, $p_i = n_i R T$, dengan p_i adalah tekanan parsial. gas i dan n_i adalah konsentrasinya dalam mol per satuan volume. Tekanan totalnya $p = \sum_{i=1}^k p_i = N R T / V$. Dengan relasi Maxwell yang diperoleh dari dG , seseorang memiliki

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_j} = R T p, \quad (11.26)$$

di mana $\{N_i\}$ menunjukkan seluruh kumpulan nomor mol dan $\{N_i\}$ menunjukkan himpunan yang sama dengan N_i hilang. Jika N_i konstan, komposisi X_i konstan sehingga kita dapat berintegrasi Persamaan. (11.26) pada komposisi dan suhu konstan untuk diperoleh

$$\mu_i = R T \ln p + w(T, X_i), \quad (11.27)$$

dimana $w(T, \{X_i\})$ adalah fungsi integrasi. Tapi potensi kimiawi solusi yang ideal

memiliki bentuk $\mu_i = \mu_i^0(p, T) + R T \ln X_i$ di mana $X_i = N_i / N$ adalah fraksi mol komponen i . Oleh karena itu potensi kimiawi ini memiliki bentuk

$$\mu_i = R T \ln p + R T \ln X_i + q_i(T), \quad (11.28)$$

dimana $q_i(T)$ adalah fungsi dari temperatur saja. Faktanya, Denbigh [18, hal. 115] mengambil Persamaan. (11.28) menjadi definisi campuran gas ideal. Karena $p_i = p X_i$, Persamaan. (11.28) dibagi dengan berat molekul yang diberikan m_i

$$\mu_i^m = R T m_i \ln p_i + q_i^m(T) \quad (11.29)$$

untuk potensial kimia per satuan massa gas ideal. Ini $q_i^m(T) = q_i(T) / m_i$. Kami ambil Diferensialnya pada T konstan dan substitusikan ke diferensial Persamaan. (11.13) untuk mendapatkan

$$\left(\frac{R T}{m_i} \right) \ln dp_i p_i = - g dz. \quad (11.30)$$

Persamaan (11.30) kemudian dapat diintegrasikan untuk memberi

$$p_i = p_{i0} \exp(-m_i g z / R T), \quad (11.31)$$

dengan p_{i0} adalah tekanan parsial pada bidang $z = 0$. Oleh karena itu, tekanan total adalah

$$p = \sum_{i=1}^k p_{i0} \exp(-m_i g z / RT) . \quad (11.32)$$

Komposisi pada z diberikan oleh

$$X_i = \frac{p_i}{p} = \frac{p_{i0} \exp(-m_i g z / RT)}{\sum_{j=1}^k p_{j0} \exp(-m_j g z / RT)} . \quad (11.33)$$

Dalam hal komposisi $X_{i0} = p_{i0} / p_0$, dimana p_0 adalah tekanan pada bidang $z = 0$, Persamaan. (11.33) dapat ditulis dalam form5

$$X_i = \frac{X_{i0} \exp(-m_i g z / RT)}{\sum_{j=1}^k X_{j0} \exp(-m_j g z / RT)} \quad (11.34)$$

dan tekanan total dapat ditulis

$$p = p_0 \sum_{i=1}^k X_{i0} \exp(-m_i g z / RT) . \quad (11.35)$$

Persamaan (11.32) harus dibandingkan dengan Persamaan hasil sederhana. (11.19) untuk gas ideal komponen tunggal. Massa jenis molar diberikan oleh $n = p / (RT)$ tetapi massa jenis total adalah a sedikit lebih rumit karena

$$\rho = \sum_{i=1}^k m_i n_i = n \sum_{i=1}^k m_i X_i = \frac{p_0}{RT} \sum_{i=1}^k m_i X_{i0} \exp(-m_i g z / RT) . \quad (11.36)$$

Pembaca diundang untuk memverifikasi Persamaan itu. (11.18) puas. Meskipun Persamaan. (11.34) dengan benar menjelaskan segregasi gravitasi bahan kimia komponen gas ideal yang memiliki berat molekul berbeda, telah diekspresikan dalam hal komposisi pada bidang $z = 0$. Jika jumlah mol keseluruhan N_{i0} suatu sampel diketahui, seseorang harus mengintegrasikan $n_i = p_i / (RT)$ di atas z sehubungan dengan ketergantungan luas penampang $A(z)$ pada z dan selesaikan untuk menentukan besaran X_{i0} . Untuk sampel dengan tinggi H, ini memberikan

$$N_{i0} = \frac{p_0}{RT} \int_0^H A_{(z)} X_{i0} \exp(-m_i g z / RT) dz . \quad (11.37)$$

Jika $A(z)$ tidak bergantung pada z, itu dapat difaktorkan keluar dan integral dilakukan untuk menghasilkan

$$N_{i0} = \frac{A p_0 X_{i0}}{m_i g} [1 - \exp(-m_i g H / RT)] . \quad (11.38)$$

5Untuk referensi di masa mendatang, kami berkomentar bahwa struktur Persamaan. (11.34) persis seperti yang diharapkan ansambel kanonik mekanika statistik (lihat Bab 18 dan 19) dalam hal ini penyebutnya adalah analog dengan fungsi partisi kanonik untuk status merosot.

Kemudian dengan menggunakan $\sum_{i=1}^k X_{i0} = 1$, kita bisa menyelesaikan tekanan di bidang $z = 0$ untuk mendapatkan

$$p_0 = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^k \frac{m_i N_{i00} g}{[1 - \exp(-m_i gH/RT)]} \quad (11.39)$$

Ekspresi untuk p_0 ini dapat diganti menjadi Persamaan. (11.38) untuk mendapatkan

$$X_{i0} = \frac{m_i N_{i00}}{[1 - \exp(-m_i gH/RT)]} \left\{ \sum_{j=1}^k \frac{m_j N_{j00}}{[1 - \exp(-m_j gH/RT)]} \right\}^{-1} \quad (11.40)$$

Kemudian dengan substitusi Persamaan. (11.39) dan (11.40) menjadi Persamaan. (11.34) dan (11.35), satu kaleng menentukan dengan tepat komposisi dan tekanan sebagai fungsi dari z

Namun, untuk sampel berukuran laboratorium, penting untuk mengetahui efeknya segregasi gravitasi pada gas sangat kecil. Sebagai contoh, untuk $H = 1 \text{ m}$ dan $T = 300 \text{ K}$ memiliki $gH/RT = 3.93 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ Jadi untuk N_2 ($m_i = 28 \text{ g/mol}$) dan O_2 ($m_i = 32 \text{ g/mol}$) seseorang akan memiliki $m_i gH/RT$ masing-masing sebesar 1.1×10^{-4} dan 1.26×10^{-4} . Bahkan untuk gas berat seperti uranium heksafluorida UF_6 ($m_i = 352 \text{ g/mol}$) orang akan memiliki $m_i gH/RT = 1.4 \times 10^{-3}$. Oleh karena itu, untuk sampel dengan ukuran laboratorium ada $m_i gH/RT \ll 1$ dan ekspresi gas ideal di atas dapat diperluas dalam jumlah kecil ini. Jika kami hanya menyimpan istilah linier di $m_i gH/RT$ and $m_i gz/RT$, tekanan dan komposisinya menjadi fungsi linier dari z . Hasilnya dapat ditulis dalam beberapa simbol baru: the jumlah mol $N_{00} := \sum_{i=1}^k N_{i00}$ the total massa $M_{00} := \sum_{i=1}^k m_i N_{i00}$ berat molekul $m^- = M_{00}/N_{00}$ dan volume sistem $V = AH$. Lalu beberapa aljabar hasil

$$p \approx \frac{N_{00} RT}{V} + \frac{M_{00} g}{A} \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{H} \right) = \frac{N_{00} RT}{V} \left[1 + \frac{mgH}{RT} \right] \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{H} \right) \quad ; (11.41)$$

$$X_i \approx \frac{N_{i00}}{N_{00}} \left[1 + (m_i - m^-) \frac{gH}{RT} \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{H} \right) \right] \quad (11.42)$$

Persamaan (11.41) menunjukkan bahwa tekanan terbesar di bagian bawah dan terkecil di bagian atas adalah sama dengan nilainya jika tidak ada gravitasi ditambah koreksi linier yang terkait dengan massa gas. Menurut Persamaan. (11.42), komposisi diberikan oleh waktu komposisi keseluruhan a fungsi linier yang menurun atau bertambah dengan ketinggian tergantung pada apakah berat molekul lebih kecil atau lebih besar dari berat molekul rata-rata.

11.2.2 Cairan Biner dalam Gravitasi

Cairan biner dalam medan gravitasi seragam juga akan mengalami segregasi A dan Spesies B tetapi situasinya berbeda dengan gas karena cairan jauh lebih padat dan relatif tidak bisa dimampatkan. Kami melakukan perhitungan untuk solusi yang ideal untuk yang

$$\mu_A^m = \mu_A^{m0}(p, T) + \frac{RT}{m_A} \ln X_A; \quad (11.43)$$

$$\mu_B^M = \mu_B^{m0}(p, T) + \frac{RT}{m_B} \ln X_B, \quad (11.44)$$

dimana $\mu_A^{m0}(p, T)$ and $\mu_B^{m0}(p, T)$ masing-masing sesuai dengan keadaan standar A dan B murni. Kami mengganti ke Persamaan. (11.13) dan identifikasi pengali Lagrange dengan mengatur $z = 0$, di mana kami menunjukkan tekanan dengan p_0 dan komposisi dengan X_{A0} dan X_{B0} , untuk mendapatkan

$$\mu_A^{m0}(p, T) - \mu_A^{m0}(p_0, T) + \frac{RT}{m_A} \ln(X_A/X_{A0}) + gz = 0; \quad (11.45)$$

$$\mu_B^{m0}(p, T) - \mu_B^{m0}(p_0, T) + \frac{RT}{m_B} \ln(X_B/X_{B0}) + gz = 0. \quad (11.46)$$

Dari perbedaan energi bebas Gibbs, kami mencatat bahwa volume spesifik parsial adalah diberikan oleh $\partial \mu_A^m / \partial p = \partial \mu_A^{m0} / \partial p = 1/\rho_A$ dan demikian pula untuk B. Meskipun besaran ρ_A dan ρ_B bergantung pada p dan T , suhu T konstan dan ketergantungan pada p sangat lemah karena cairan memiliki kompresibilitas yang kecil. Oleh karena itu kami akan memperlakukan ρ_A dan ρ_B sebagai konstanta untuk mendapatkan masalah yang bisa ditangani. Ini menghasilkan

$$\frac{1}{\rho_A} (p - p_0) + \frac{RT}{m_A} \ln(X_A/X_{A0}) + gz = 0; \quad (11.47)$$

$$\frac{1}{\rho_B} (p - p_0) + \frac{RT}{m_B} \ln(X_B/X_{B0}) + gz = 0. \quad (11.48)$$

Karena $X_B = 1 - X_A$ kita bisa menyelesaikan Persamaan. (11.47) dan (11.48) secara bersamaan untuk X_A dan p sebagai fungsi dari z tetapi hasilnya merepotkan jadi kami segera memanfaatkan fakta bahwa mgz / RT sangat kecil, di mana m mencirikan m_A atau m_B atau kombinasi dari mereka diberikan oleh Persamaan. (11.52). Jadi kami memperluas logaritma ke urutan pertama untuk mendapatkan linier persamaan

$$(p - p_0) + \frac{\rho_A RT}{m_A} \frac{(X_A - X_{A0})}{X_{A0}} + \rho_A gz = 0; \quad (11.49)$$

$$(p - p_0) + \frac{\rho_B RT}{m_B} \frac{(X_B - X_{B0})}{X_{B0}} + \rho_B gz = 0. \quad (11.50)$$

Kami kemudian mengurangi untuk menghilangkan $p - p_0$ dan mendapatkan

$$(X_A - X_{A0}) \left[\frac{f}{X_{A0}} + \frac{1-f}{X_{B0}} \right] = - \frac{m^* gz}{RT}, \quad (11.51)$$

Jika $\rho_A > \rho_B$, kami mengamati bahwa X_A menurun dengan meningkatnya z seperti yang diharapkan. Akhirnya, kita bisa memecahkan Persamaan. (11.49) dan (11.50) untuk mendapatkan $p - p_0$

$$p - p_0 = - \rho^* gz, \quad (11.53)$$

dimana

$$\rho^* = \frac{\rho_A \rho_B (m_A X_{A0} + m_B X_{B0})}{\rho_A m_B X_{B0} + \rho_B m_A X_{A0}}. \quad (11.54)$$

Jadi tekanan selalu menurun secara linier dengan ketinggian z , tetapi dengan bobot densitas tidak jelas. Kebetulan, jika $\rho_A = \rho_B$, tidak ada segregasi dan tekanan meningkat dengan ρ^* sama dengan kerapatan

persekutuanannya. Dibandingkan dengan gas ideal biner, besarnya segregasi sebanding tetapi besarnya perubahan tekanan jauh lebih besar untuk cairan biner karena massa jenis efektif jauh lebih besar daripada gas.

11.3 Medan Gravitasi Tidak Seragam

Untuk medan gravitasi yang tidak seragam, Persamaan. (11.7) dapat ditulis

$$\Phi = \int_v p \phi(r) d^3x + \text{constant}, \quad (11.55)$$

di mana $\phi(r)$ adalah potensial gravitasi (energi potensial per satuan massa) pada posisi r . Untuk Misalnya, potensi gravitasi akibat gaya tarik bumi, yang pusat massanya diasumsikan terletak di asalnya, akan

$$\phi(r) = - \frac{MG}{r}, \quad (11.56)$$

di mana $r = |r|$, M adalah massa Bumi dan $G = 6.67 \times 10^{-11} m^3 kg^{-1} s^{-2}$ adalah massa universal konstanta gravitasi. Karena $\phi(r)$ sama untuk semua spesi kimia, Persamaan. (11.13) menjadi secara sederhana

$$\mu_i^m + \phi(r) = \lambda_i^m; \quad i = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (11.57)$$

Jadi untuk potensi yang diberikan oleh Persamaan. (11.56), Persamaan. (11.31) untuk tekanan parsial a gas multikomponen akan digantikan oleh

$$p_i = p_{i0} \exp \left[- \frac{m_i MG}{RT} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right) \right], \quad (11.58)$$

dimana r adalah jarak ke pusat gravitasi bumi dan r_0 adalah jarak referensi dimana tekanan parsial adalah p_{i0} . Hasil ini tidak jauh berbeda dengan Persamaan. (11.31) untuk percepatan gravitasi konstan kecuali r bervariasi dengan jarak yang jauh dibandingkan dengan r_0 . Memang, untuk $|r - r_0| / r_0 \ll 1$, percepatan gravitasi efektif akan menjadi $g = MG / r_0^2$

11.4 Sistem Berputar

Suatu sistem yang mengalami rotasi seragam pada kecepatan sudut ω berperilaku pada beberapa sumbu seolah-olah berada dalam medan gravitasi yang tidak seragam dengan potensial (energi potensial per unit massa) $\phi = - r_\perp^2 \omega^2 / 2$, dengan r_\perp adalah jarak dari sumbu rotasi. Hasil ini mengikuti karena gaya yang sesuai per satuan massa akan menjadi $-d\phi/dr_\perp = r_\perp \omega^2$ dan akan menjadi diarahkan secara radial ke luar. Ini hanyalah percepatan sentrifugal (gaya sentrifugal per satuan massa) yang dialami dalam sistem koordinat berputar. Pekerjaan yang dilakukan oleh ini gaya luar ketika massa m bergerak dari $r_\perp = 0$ ke r_\perp adalah adil

$$\int_0^{r_\perp} m r' \omega^2 dr' = m r_\perp^2 \omega^2 / 2 = - m \phi. \quad (11.59)$$

Jadi Persamaan. (11.57) menjadi

$$\mu_i^m - r^2 \omega^2 / 2 = \lambda_i^m; i = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (11.60)$$

yang berbeda dari Persamaan. (11.31) dalam dua cara penting: eksponensial bergantung pada kuadrat jarak $r \perp$ dan ω^2 bisa sangat besar dalam arti bahwa $r \perp \omega^2 \gg g$. Jadi, dalam sebuah mesin sentrifugal cepat, komponen-komponen gas semacam itu dengan jarak yang cukup berbeda dapat bekerja pemisahan komponen yang signifikan. Untuk mencapai pemisahan komponen yang signifikan dengan μ yang sedikit berbeda, seperti isotop, seseorang harus membuat $r^2 \omega^2$ sebesar praktis dan menerapkan proses multi-tahap di mana bagian yang diperkaya dari setiap tahap digunakan sebagai sampel awal untuk tahap selanjutnya.

Contoh Soal 11.2. Sebuah silinder melingkar dengan sumbu simetri di sepanjang sumbu z berisi a cairan monokomponen yang praktis tidak dapat dimampatkan dan karena itu memiliki massa jenis yang konstan ρ . Silinder diputar dengan kecepatan sudut konstan ω . Cairan juga konstan medan gravitasi g mengarah ke bawah, antiparalel ke z . Tentukan tekanan zat cair sebagai a fungsi posisi dalam silinder. Tentukan bentuk isobar dan komentari bentuk permukaan bebas bagian atas cairan jika terbuka ke atmosfer dan penguapan diabaikan.

Solusi 11.2. Persamaan yang mengatur potensial kimia adalah

$$\mu^m - (x^2 + y^2) \omega^2 / 2 + gz = \lambda^m. \quad (11.62)$$

Dengan mengambil $x = y = z = 0$, kita mengidentifikasi λ^m sebagai potensial kimia di tempat asal kita ambil tekanan menjadi p_0 . Kemudian dengan integrasi Persamaan. (11.17) untuk satu komponen dan konstanta ρ , kita mendapatkan $\mu^m - \lambda^m = (p - p_0) / \rho$. Jadi, Persamaan. (11.62) menjadi

$$p - p_0 = \rho [(x^2 + y^2) \omega^2 / 2 - gz] \quad (11.63)$$

Isobar memuaskan

$$z = \frac{\omega^2}{2g} (x^2 + y^2) + \frac{p_0 - p}{\rho} \quad (11.64)$$

dan masing-masing berbentuk parabola revolusi yang titik terendahnya berada di sepanjang sumbu rotasi. Permukaan bebas bagian atas cairan juga akan memiliki bentuk parabola dengan $p = 1$ atmosfer sejauh efek kapiler (lihat Bab 13) dapat diabaikan.

11.5 Medan listrik

Kami menganggap fluida multikomponen fasa tunggal dengan adanya medan listrik $\mathbf{E} = -\nabla\phi$, dengan $\phi(\mathbf{r})$ adalah potensial listrik. Jika spesies i membawa muatan listrik $z_i|e|$, pekerjaan yang dilakukan oleh medan dalam memindahkan muatan dari posisi referensi \mathbf{r}_0 ke posisi \mathbf{r} adalah

$$\int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} z_i |e| \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} = z_i |e| [\phi(\mathbf{r}_0) - \phi(\mathbf{r})] = -\mathcal{W} \quad (11.65)$$

Dalam elektrokimia, z_i dianggap sebagai valensi setiap spesies. Untuk kenyamanan kami

ambil potensial referensi $\phi(\mathbf{r}_0) = 0$ dalam hal ini potensial total dari Persamaan. (11.6) bisa tertulis dalam formulir.

$$\phi = \int_v \sum_i [\mu_i + z_i \phi(\mathbf{r}) \mathcal{N}_A c_i d^3x] = \int_v \sum_i z_i \phi(\mathbf{r}) F c_i d^3x, \quad (11.66)$$

di mana c_i adalah konsentrasi jenis i dalam mol per satuan volume, \mathcal{N}_A adalah bilangan Avogadro dan $\mathcal{F} = |e|\mathcal{N}_A = 96,485$ coulomb / mol adalah konstanta Faraday. Kemudian Persamaan. (11.21) dapat diganti dengan.

$$\int_v \sum_i [\mu_i + z_i \phi(\mathbf{r}) \mathcal{F} - \lambda_i] \delta c_i d^3x \geq 0 \quad (11.67)$$

yang mengarah ke persamaan ekuilibrium

$$\mu_i + z_i \phi(\mathbf{r}) \mathcal{F} = \lambda_i^0, \quad (11.68)$$

Dalam hal ini kita melihat bahwa potensial elektrokimia $\mu_i + z_i \phi(\mathbf{r}) \mathcal{F}$ seragam pada keseimbangan. Seringkali lebih mudah menggunakan potensial kimia per atom (atau molekul) bukan per mol. Jika kita menetapkan kuantitas ini dengan μ_i^0 , persamaan ekuilibrium bisa tertulis dalam formulir.

$$\mu_i^0 + q_i \phi(\mathbf{r}) = \lambda_i^a$$

dimana q_i adalah muatan yang dibawa oleh spesies i

Saat berhadapan dengan kesetimbangan heterogen di antara fase berbagai komposisi, peringatan dilakukan karena potensi listrik relatif dapat menjadi tidak jelas karena potensi permukaan dan lingkungan kimia yang berbeda yang ditemukan oleh muatan uji pada saat memasukkan bahan tak terhingga, di mana potensialnya dianggap nol. Untuk sebuah diskusi tentang kesetimbangan untuk transfer antar fase, lihat Denbigh [18, hal. 86]

Reaksi Kimia

Kami menganggap reaksi kimia sebagai pembentukan atau disosiasi molekul kimia atau senyawa dimana tidak ada unsur kimia yang dibuat atau dihancurkan. Dengan kata lain, kami mengecualikan reaksi nuklir di mana inti baru dapat terbentuk dan selama itu ada adalah perubahan m_0 dalam massa istirahat m_0 , menghasilkan perubahan energi yang diberikan oleh Hubungan Einstein $\Delta E = \Delta m_0 c^2$ dimana c adalah kecepatan cahaya. Dengan mengecualikan reaksi nuklir, massa dan energi secara terpisah dikekalkan selama reaksi kimia dan reaksi pertama hukum termodinamika, yang mencakup kekekalan energi, berlaku diformulir yang disajikan pada Bab 2 untuk sistem kimiawi tertutup. Karena itu, jika bahan kimia reaksi terjadi dalam sistem yang terisolasi, perubahan energi internal dari awal ke keadaan akhir $\Delta_{if} U := U_f - U_i = 0$.¹ Secara mikroskopis hal ini masuk akal karena internal energi terdiri dari energi kinetik dan energi potensial yang terkait dengan ikatan kimia atau gaya antarmolekul. Pembuatan atau pemutusan ikatan kimia selama kimia reaksi dalam sistem terisolasi melibatkan redistribusi energi kinetik dan potensial, tetapi tidak ada perubahan energi bersih.

Seperti pada Bagian 5.7 di mana kami memperkenalkan reaksi kimia secara singkat, kami memecah dN_i menjadi dua bagian, $d^{int}N_i + d^{ext}N_i$ di mana $d^{int}N_i$ disebabkan oleh reaksi kimia dan $d^{ext}N_i$ disebabkan oleh pertukaran dengan lingkungan. Kami menulis reaksi kimia dalam bentuk simbolik.

$$\sum_i v_i A_i = 0, \quad (12.1)$$

dengan A_i adalah simbol kimia dan v_i adalah koefisien stoikiometri positif untuk produk (di sisi kanan persamaan reaksi) dan negatif untuk reaktan (di sisi kiri persamaan reaksi); lihat Persamaan. (5.121) dan yang terkait contoh. Kemudian jika \tilde{N} adalah variabel kemajuan reaksi, kita akan mendapatkan²

$$dN_i^{int} = v_i d\tilde{N} \quad (12.2)$$

Disini, \tilde{N} memiliki dimensi mol; nol ketika reaksi dimulai dan \tilde{N} final saat reaksi berakhir. Dalam bab ini, kami hanya membahas sistem kimiawi tertutup, jadi $d^{ext}N_i = 0$ dan $dN_i = dN_i^{int}$

¹ Di bagian ini kami menambahkan subskrip ke kuantitas seperti $\Delta_{if}U$ dan $\Delta_{if}H$ untuk menekankan bahwa simbol tersebut menunjukkan perubahan dari keadaan awal ke akhir. Ini untuk menghindari kebingungan dengan notasi standar untuk itu jumlah sebagai ΔH dalam Persamaan. (12.13), yang sebenarnya merupakan turunan dari H sehubungan dengan variabel kemajuan \tilde{N} .

² Generalisasi beberapa reaksi kimia sangatlah mudah. Seseorang hanya perlu menambahkan superscript s ke kedua jumlah di sisi kanan dan jumlah untuk mendapatkan $dN_i^{int} = \sum_s v_i^s d\tilde{N}^s$

12.1 Reaksi pada Volume atau Tekanan Konstan

Reaksi kimia biasanya dilakukan pada volume konstan atau konstan tekanan. Yang melibatkan gas biasanya dapat dilakukan dengan mudah pada volume konstan karena gas dapat terkandung dalam wadah padat yang kuat dan hampir lembam. Kemudian bekerja $\mathcal{W} = 0$, jadi perubahan energi internal gas adalah

$$\Delta_{if}U = Q, \text{ konstanta Volume.} \quad (12.3)$$

dimana kalor Q positif jika ditambahkan ke gas dan negatif jika diekstraksi dari gas. Jika bejana reaksi diisolasi secara termal, reaksi akan menghasilkan perubahan suhu yang bisa diukur. Misalnya, bom kalorimeter adalah kapal yang kaku dengan diketahui kapasitas kalor C_{cal} yang lebih besar dibandingkan dengan kapasitas kalor gas menjalani reaksi. Biasanya itu diisi dengan oksigen pada tekanan tinggi dan beberapa bahan bakar itu dibakar sampai selesai selama reaksi. Jika kalorimeter diisolasi dengan baik darinya lingkungan sekitar dan suhunya berubah $\Delta_{if}T$, maka $Q = -C\Delta_{if}T$, di mana C adalah kalornya kapasitas kalorimeter dan gas. Sampai-sampai kapasitas kalor dari gas-gas tersebut bisa diabaikan, $C_{cal}\Delta_{if}T$ mewakili energi yang diubah dari energi ikatan kimia sebagai hasil dari reaksi.

Namun, yang sangat penting secara praktis adalah reaksi kimia yang dilakukan seperti itu bahwa satu-satunya pekerjaan yang dilakukan adalah melawan konteks tekanan eksternal yang konstan. Dalam reaksi seperti itu, disana adalah perubahan volume $\Delta_{if}V$ dan tidak ada upaya untuk memaksakan batasan konstanta volume, yang mungkin sangat sulit jika hanya fase terkondensasi yang terlibat. Bahkan, atmosfer mungkin memberikan tekanan eksternal yang konstan dalam reaksi industri. Itu pekerjaan yang dilakukan oleh sistem kemudian akan menjadi $\mathcal{W} = p_{ext}\Delta_{if}V$ dan dari hukum pertama yang akan kita miliki.

$$\Delta_{if}U + p_{ext}\Delta_{if}V = Q \quad (12.4)$$

Jika tekanan $p = p_{ext}$ di awal dan akhir sistem, kita dapat memperkenalkan entalpi $H = U + pV$ dalam hal Persamaan. (12.4) mengambil formulir.

$$\Delta_{if}H = Q, \text{ konstanta ke kanan.} \quad (12.5)$$

dimana Q adalah kalor yang ditambahkan ke sistem reaksi. Jadi entalpi H memainkan peran yang sama pada tekanan konstan karena energi internal U bermain pada volume konstan. Secara umum, bisa menganggap entalpi sebagai fungsi dari variabel alaminya, dalam hal ini.

$$dH = T dS + V dp + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (12.6)$$

Namun, untuk tujuan praktis, lebih nyaman menggunakan suhu dari pada entropi, yang menghasilkan.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, N_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, N_i} dp + \sum_i \tilde{H}_i dN_i \quad (12.7)$$

dimana besaran \tilde{H}_i adalah entalpi molar parsial. Kami mengenali $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, N_i} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p, N_i} = C_p$ sebagai kapasitas panas pada tekanan konstan. Selanjutnya tentang S untuk bergantung pada T, p, N_i . kami dengan mudah menetapkan bahwa saya dan $\tilde{H}_i = \mu_i - T\tilde{S}_i$ dan $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, N_i} = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, N_i}$, Relasi Maxwell berdasarkan pada diferensial $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$

menghasilkan $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, N_i} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, N_i} = -V\alpha$ di mana α adalah koefisien termal ekspansi. Jadi Persamaan. (12.7) dapat ditulis

$$dH = C_p dT + V(1 - \alpha T)dp + \sum_i \tilde{H}_i dN_i \quad (12.8)$$

Untuk sistem kimiawi tertutup kami mempertimbangkan, Persamaan. (12.8) mengambil formulir

$$dH = C_p dT + V(1 - \alpha T)dp + (\sum_i v_i \tilde{H}_i) dN_i \quad (12.9)$$

Karena T dan p adalah variabel intensif, persamaan Euler untuk entalpi (lihat Persamaan. (5.101)

$$H = \sum_i \tilde{N}_i H_i \quad (12.10)$$

Kami menekankan Persamaan itu. (12.10) berlaku sebagai fungsi p, T, N_i asalkan \tilde{N}_i dievaluasi p, T , pada dan komposisi yang sesuai. Pada setiap tahap reaksi, $N_i = N_i^0 + v_i \tilde{N}$ dimana N_i^0 adalah nilai awal N_i . Persamaan Euler (12.10) menjadi.

$$H(T,p,N_i) = \sum_i (N_i^0 + v_i \tilde{N}) \tilde{H}_i \quad (12.11)$$

dimana dapat dipahami bahwa \tilde{H}_i harus dievaluasi pada komposisi yang sesuai, suhu, dan tekanan.

Contoh soal 1.

Untuk reaksi kimia yang diberikan oleh Persamaan. (5.122), yaitu $C + \left(\frac{1}{2}\right) O_2 \rightarrow CO$, asumsikan pada awalnya bahwa nomor molnya adalah $N_C^0 = 3, N_{O_2}^0 = 1$ dan $N_{CO}^0 = 0$. Jika kondisi sedemikian rupa sehingga reaksi berjalan ke kanan sampai salah satu reaktan benar-benar digunakan, apa berapa nilai \tilde{N} final dan berapa mol setiap komponen yang ada? Jawabannya sama pertanyaan di bawah kondisi yang berbeda dimana reaksi pergi ke kiri sampai semua CO adalah sisa.

Solusi:

Koefisien stoikiometri v_i untuk C, O_2 , dan CO adalah $-1, -1/2$, dan 1 , masing-masing. Untuk reaksi maju atau mundur kita memiliki $N_C = 3 - \tilde{N}, N_{O_2} = 1 - \left(\frac{1}{2}\right) \tilde{N}$, dan $N_{CO} = 0 + \tilde{N}$. Reaksi bisa berlanjut ke kanan sampai $\tilde{N}_{final} = 2 = \tilde{N}_{max}$ dalam hal ini $N_C = 1, N_{O_2} = 0, N_{CO} = 2$. Reaksi dapat berjalan ke kiri hingga $\tilde{N}_{final} = -1 = \tilde{N}_{min}$ yang mana $N_C = 4, N_{O_2} = 3/2, N_{CO} = 0$. Arah reaksi dan luas yang sebenarnya reaksi akan tergantung pada kondisi di mana reaksi dilakukan, khususnya suhu. Untuk kondisi yang akan dibahas di bawah ini, reaksi dapat mencapai kesetimbangan dibeberapa nilai $\tilde{N}_{min} \leq \tilde{N}_{final} \leq \tilde{N}_{max}$

12.1.1 Panas Reaksi

Menurut Persamaan. (12.5), panas $Q_p = -Q$ dibebaskan ke lingkungan melalui reaksi sistem pada tekanan konstan p diberikan oleh.

$$-Q_p = H(T_{final}, p, N_i^0 + v_i \tilde{N}_{final}) - H(T_{initial}, p, N_i^0) \quad (12.12)$$

Tetapi Q_p bukanlah cara yang sangat berguna untuk mengkarakterisasi suatu reaksi karena bergantung secara spesifik pada kondisi awal. Kuantitas yang jauh lebih berguna adalah turunan dari H sehubungan ke variabel kemajuan \tilde{N} pada suhu dan tekanan konstan, yaitu

$$\Delta H = -Q_{\tilde{N}} := \sum_i v_i \tilde{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial \tilde{N}} \right)_{T,p} \quad (12.4)$$

Kuantitas ini biasa disebut " ΔH dari reaksi" tapi itu agaknya keliru karena ini adalah turunan. Khususnya, ΔH jangan bingung dengan $-Q_p$ untuk reaksi tertentu, yang merupakan perbedaan entalpi antara keadaan akhir dan awal diberikan oleh Persamaan. (12.12). $Q_{\tilde{N}} = -\Delta H$ adalah panas yang dibebaskan oleh reaksi per unit perubahan variabel kemajuan pada p konstan dan T. Callen [2, hal. 170] mengacu pada ΔH sebagai **panas reaksi** dan menyarankan bahwa itu dievaluasi dekat keadaan kesetimbangan; Namun, tergantung pada kondisi tertentu, reaksi tertentu mungkin akan selesai sebelum keadaan kesetimbangan tercapai. Untuk $Q_{\tilde{N}} = -\Delta H > 0$, reaksinya dikatakan **eksoterm** sedangkan untuk $Q_{\tilde{N}} = -\Delta H < 0$, reaksinya disebut **endotermik**³. Dalam Bagian 12.3 kita akan berhubungan ΔH untuk ΔG adalah Reaksi.

Untuk kasus khusus tetapi sering diperlakukan dimana reaktan dan produknya tidak dalam larutan, atau jika berbentuk gas mereka membentuk solusi yang ideal, yang memiliki $\tilde{H}_i = H_i(p, T)$ dimana $H_i(p, T)$ adalah entalpi per mol dari masing-masing komponen murni. Ini mengikuti untuk solusi gas ideal karena potensi kimianya.

$$\mu_i(T, p, X_i) = \mu_i(T, p) + RT \ln X_i, \quad (12.14)$$

dimana $\mu_i(T,p)$ berkorespondensi dengan komponen murni dan X_i adalah fraksi mol. Catat itu tekanan total adalah p dan tekanan parsial adalah $p_i = p X_i$ Jadi,

$$\tilde{H}_i = \frac{\partial(\mu_i(T,p,X_i)/T)}{\partial(1/T)} = \frac{\partial(\mu_i(T,p)/T)}{\partial(1/T)} = H_i(T,p) \quad (12.15)$$

sehingga tidak ada panas pencampuran untuk solusi yang ideal. Dalam kondisi ini, awal dan keadaan akhir dapat dinyatakan dalam komponen heterogen dan Persamaan. (12.13) menjadi sederhana.

$$\tilde{H}_i = \sum_i v_i H_i(T,p) \text{ komponen heterogen} \quad (12.16)$$

untuk itu ada tabulasi data yang ekstensif seperti yang dibahas di bagian selanjutnya.

³ Sayangnya, berbagai penulis menggunakan terminologi yang berbeda. Kondepudi dan Prigogine [14, hal. 53] mengasosiasikan kuantitas $\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} = \sum_i v_i \tilde{U}_i$ dengan reaksi endotermik dan eksotermik. Lupis [5, hal. 10] dan Kondepudi dan Prigogine [14, hal. 52] suguhan ΔH untuk kasus di mana konstituen tidak ada dalam solusi.

12.2 Status Standar

Kami akan menentukan **keadaan standar** suatu unsur atau senyawa menjadi yang paling stabil keadaan pada tekanan $P_0 = 101,325 \text{ Pa} = 1 \text{ atmosfer standar}$ dan pada suhu T relevansi⁴ Entalpi satu mol suatu unsur atau senyawa dalam standarnya state dilambangkan dengan $H^0(T,P_0) - H^0(T_0,P_0)$ Namun, kita harus ingat entalpi itu, seperti energi, tidak ditentukan hingga konstanta aditif. Jadi untuk entalpi, biasanya ditabulasikan $H^0(T,P_0) - H^0(T_0,P_0)$ untuk unsur dan senyawa sebagai fungsi temperatur, dimana $T_0 = 298,15 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$. Di sini, superskrip 0 mengingatkan kita bahwa unsur atau senyawa berada dalam keadaan standarnya pada tekanan p_0 di T dan T_0 .

Oleh karena itu ΔH diberikan oleh Persamaan. (12.16) untuk reaksi heterogen dapat dikaitkan dengan.

$$\Delta H^0(T,P_0) = \sum_i v_i H_i^0(T,P_0) \quad (12.17)$$

Catat itu

$$\Delta H^0(T,P_0) = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{T,P_0} \text{ semua unsur dibagaim tersebut,} \quad (12.18)$$

Jika dua reaksi ditambahkan untuk membentuk reaksi ketiga $\Delta H^0(T,P_0)$ aditif karena ini adalah keadaan fungsi. Ini ditemukan secara empiris dan dikenal sebagai hukum Hess. Kuantitas itu ditabulasikan secara luas.

$$\Delta H^0(T,P_0) = \sum_i v_i H_i^0(T,P_0) \quad (12.19)$$

yang merupakan nilai ΔH^0 pada suhu standar T_0 dan tekanan p_0 . Ini mengikuti itu.

$$\Delta H^0(T,P_0) = \Delta H^0(T_0,P_0) + \sum_i v_i H_i^0(T,P_0) - H_i^0(T_0,P_0) =$$

Kuantitas $\Delta H^0(T_0,P_0)$ sangat berharga karena untuk banyak reaksi, gas masuk reaksi berperilaku kira-kira sebagai gas ideal dalam larutan ideal (meskipun mereka bereaksi sesekali karena tumbukan) sehingga jumlah molar parsial \tilde{H}_i hampir sama ke nilai molar $H_i(T,p)$ untuk konstituen murni (lihat Persamaan (12.15)). Kedua, untuk gas ideal, $\alpha = 1/T$, jadi istilah $V(1 - \alpha T)$ dalam Persamaan. (12.8) lenyap, dan akan diharapkan terjadi kecil bahkan untuk gas nyata. Untuk padatan dan cairan heterogen yang tidak dalam larutan, kami lagi memiliki $\tilde{H}_i = H_i(T,p)$ dan ketergantungan pada tekanan lemah karena sekarang volume molar V_i dalam istilah $V_i(1 - \alpha_i T)$ kecil. Oleh karena itu, untuk reaksi seperti itu,

$$\Delta H^0(T,P_0) = \sum_i v_i H_i^0(T_0,P) \approx \sum_i v_i H_i^0(T_0,P_0) = \Delta H^0(T_0,P_0) \quad (12.21)$$

⁴Untuk gas, keadaan standar biasanya didefinisikan sebagai keadaan di mana fugacity sama dengan tekanan p , sebagai $p \rightarrow 0$, yang akan membuat perbedaan kecil jika gas tidak berperilaku seperti gas ideal pada p_0 . Definisi lainnya keadaan standar, seperti larutan dengan konsentrasi tertentu, kadang-kadang digunakan. Kami juga bisa mendefinisikan file keadaan standar menjadi keadaan paling stabil dari konstituen murni pada suhu T dan tekanan p .

Tentu saja orang bisa mengoreksi perbedaan kecil karena tekanan jika data kompresibilitas tersedia. Jika data kapasitas panas diketahui, perbedaan kapasitas panas Antara reaktan dan produk.

$$\Delta C_p = \sum_i v_i C_{pi}, \tag{12.22}$$

dimana C_{pi} adalah kapasitas panas pada tekanan konstan dari reaktan dan produk murni. Kemudian

$$\Delta H^0(T,P) \approx \Delta H^0(T_0,P_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \tag{12.23}$$

12.2.1 Panas Dan Formasi

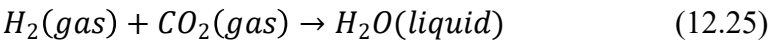
Entalpi yang dibutuhkan untuk menghasilkan satu mol senyawa dari unsur-unsurnya pada suhu-ature T , segala sesuatu dalam keadaan standarnya pada tekanan p_0 , disebut kalor formasi dan ditunjuk oleh $H_f^0(T,p_0)$. Karena unsur-unsur tidak dapat dibuat dengan reaksi kimia, 5 itu berikut bahwa kalor pembentukan suatu unsur adalah nol. Bahkan,

$$\Delta H^0(T,P) = \sum_i v_i H_f^0(T,P_0) \tag{12.24}$$

Perhatikan di bawah sinar matahari bahwa satu-satunya kontribusi berasal dari senyawa.

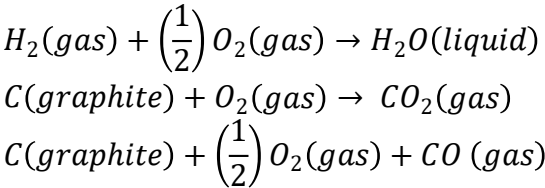
Contoh 12.2

Panas dari formasi H_f^0 pada $T_0 = 298,15$ K H_2O , CO_2 , dan CO adalah $-285,8$ kJ / mol, $-393,5$ kJ / mol, dan -110 kJ / mol. Diskusikan bahan kimia yang relevan reaksi. Kemudian hitung $\Delta H^0(T_0,P_0)$ untuk reaksi.



Solusi 12.2

Bagian yang relevan untuk pembentukan senyawa adalah:



Untuk reaksi yang diberikan oleh Persamaan. (12.25), kami punya

$$\Delta H^0(T_0,P_0) = \frac{(-285.8-110+393.5)kJ}{mol} = -2kJ/mol \tag{12.26}$$

Perhatikan perubahan tanda untuk CO_2 karena ini adalah reaktan dalam Persamaan. (12.25).

⁵Ingatlah bahwa reaksi nuklir tidak termasuk. Jika 2 mol deuterium bereaksi membentuk satu mol 3He dan a neutron, sekitar 3×10^8 kJ / mol dilepaskan. Kalor pembentukan sebagian besar senyawa kimia biasanya hanya beberapa ratus kJ / mol.

12.3 Ekuilibrium dan Afinitas

Kami sekarang memeriksa kondisi di mana reaksi kimia berada dalam kesetimbangan dan arah bahwa reaksi akan berlanjut jika tidak dalam kesetimbangan. Untuk multikomponen sistem, diferensial energi bebas Gibbs (lihat Persamaan (5.90)) adalah

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i. \tag{12.27}$$

Seperti sebelumnya, kita asumsikan bahwa $dN_i = d^{\text{int}}N_i + d^{\text{ext}}N_i$, bahwa sistem secara kimiawi tertutup sehingga bahwa $d^{\text{ext}}N_i = 0$, dan $dN_i = d^{\text{int}}N_i = v_i d\tilde{N}_i$ karena reaksi kimia, seperti pada Persamaan. (12.2). Kemudian⁶

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\sum_i v_i \mu_i\right) d\tilde{N}. \tag{12.28}$$

Untuk sistem kimiawi tertutup pada p dan T konstan, kita tahu bahwa G adalah minimum pada keseimbangan. Oleh karena itu, kriteria kesetimbangan reaksi kimia adalah

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \tilde{N}}\right)_{p,T} = \sum_i v_i \mu_i = 0. \tag{12.29}$$

Notasi

$$\Delta G \equiv -\mathcal{A} := \sum_i v_i \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \tilde{N}}\right)_{p,T} \tag{12.30}$$

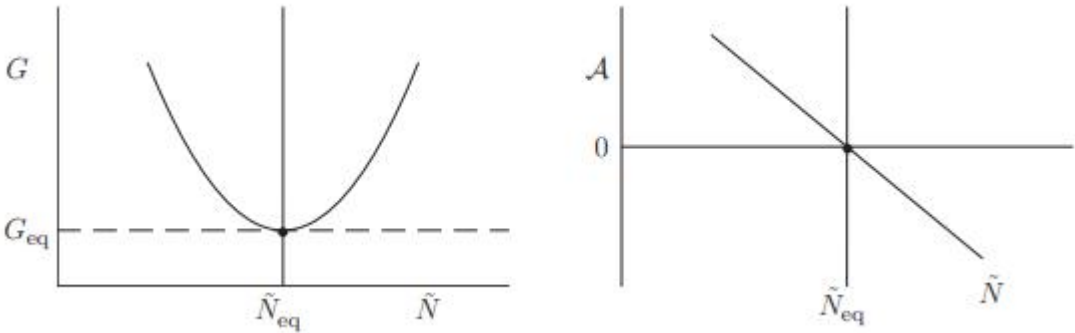
Umumnya, \mathcal{A} disebut **afinitas**⁷ reaksi dan biasanya digunakan dalam ireversibel termodinamika. Notasi lain, " ΔG reaksi" agak keliru karena ini benar-benar turunan dari G sehubungan dengan variabel kemajuan \tilde{N} dan seharusnya tidak dibingungkan dengan perubahan aktual G dari awal hingga akhir reaksi, yang mana tergantung pada nilai awal N_i^0 dan tingkat reaksi, mungkin terbatas karena penipisan beberapa komponen. Perubahan energi bebas Gibbs untuk perubahan kecil dalam \tilde{N} pada p konstan dan karena itu T adalah

$$(dG)_{T,p} = \Delta G d\tilde{N} = -\mathcal{A} d\tilde{N} \leq 0, \tag{12.31}$$

di mana ketidaksetaraan terjadi sebagai proses alami yang tidak dapat diubah. Jadi jika $\Delta G < 0$ ($\mathcal{A} > 0$) maka reaksi akan berlanjut ke kanan dan untuk $\Delta G > 0$ ($\mathcal{A} < 0$) reaksi akan berlanjut ke kiri. Untuk $\Delta G = -\mathcal{A} = 0$, yang sesuai dengan minimum G , reaksinya akan masuk keseimbangan. Lihat Gambar 12–1 untuk sketsa G dan \mathcal{A} mendekati ekuilibrium.

⁶ Persamaan. (12.27) menyiratkan bahwa G adalah fungsi dari T , p dan N_i di bidang keadaan kesetimbangan. Jika reaksi kimia dapat terjadi, sistem tidak akan berada dalam keadaan kesetimbangan tetapi dapat kita bayangkan, untuk termodinamika tujuan, bahwa reaksi berlangsung perlahan melalui satu set keadaan kesetimbangan terbatas. Biasanya berasumsi bahwa Persamaan. (12.28) berlaku untuk penyimpangan kecil dari ekuilibrium. Asumsi yang sama tersirat dalam Persamaan. (12.9).

⁷Kami menggunakan simbol kaligrafi \mathcal{A} untuk menghindari kebingungan dengan A yang dalam beberapa buku digunakan untuk menunjukkan Energi bebas Helmholtz, yang kami tunjukkan dengan F . Nama "afinitas" adalah karena T. De Donder, yang mendirikan Sekolah termodinamika Belgia [14, hal. 104].



Gambar 12–1 Sketsa energi bebas Gibbs G dan afinitas \mathcal{A} sebagai fungsi dari variabel kemajuan \tilde{N} dekat nilai kesetimbangannya \tilde{N}_{eq} . Pada nilai \tilde{N} tertentu, afinitasnya adalah negatif dari kemiringan G . Jika G hampir parabola mendekati nilai minimumnya G^{eq} , afinitas \mathcal{A} akan hampir linier. Ekuilibrium akan terjadi pada \tilde{N}_{eq} . asalkan nilai awal N_i^0 dari konstituen reaksi sedemikian rupa sehingga $\tilde{N}_{min} \leq \tilde{N}_{eq} \leq \tilde{N}_{max}$. Jika tidak, reaksinya akan lanjutkan ke arah \tilde{N}_{eq} tetapi akan berhenti ketika \tilde{N}_{min} atau \tilde{N}_{max} tercapai.

Ekuilibrium bisa terjadi pada nilai $\tilde{N} = \tilde{N}_{eq}$ yang memenuhi Persamaan. (12.29). Dalam situasi aktual, ekuilibrium pada nilai minimum G akan dicapai asalkan nilai nomor mol awal N_i^0 sedemikian rupa sehingga $\tilde{N}_{min} \leq \tilde{N}_{eq} \leq \tilde{N}_{max}$. Jika tidak, reaksi akan datang kesetimbangan pada nilai terendah G tunduk pada batasan yang tidak dapat dilakukan oleh bilangan mol menjadi negatif. Perhatikan bahwa kuantitas positif \tilde{N}_{max} terjadi jika salah satu reaktan bernilai nol dan kuantitas negatif \tilde{N}_{min} terjadi jika salah satu produk menjadi nol. Lihat Contoh Soal 12.2 untuk reaksi spesifik.

Peran afinitas \mathcal{A} dapat lebih dipahami dalam hal produksi entropi di asistem kimiawi tertutup. Untuk kasus kerja bolak-balik, $\delta W = p dV$ dan panas bolak-balik aliran, $T_r = T$, Persamaan. (5.127) berlaku, jadi

$$dS = \frac{\delta Q}{T} - \sum_i v_i \mu_i d\tilde{N} = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\mathcal{A}}{T} d\tilde{N} > 0 \quad (12.32)$$

untuk proses alami yang tidak dapat diubah. Kemudian menurut termodinamika ireversibel, $dS = d^{ext}S + d^{int}S$, di mana $d^{ext}S = \delta Q / T$ adalah entropi yang dipertukarkan secara reversibel dengan lingkungan dan $d^{int}S > 0$ berlaku untuk proses internal yang tidak dapat diubah. Ini mengarah ke produksi entropi karena reaksi kimia yang diberikan oleh

$$d^{int}S = \frac{\mathcal{A}}{T} d\tilde{N} > 0, \text{ proses alami yang tidak dapat berubah} \quad (12.33)$$

Sekali lagi, $\mathcal{A} > 0$ mengarah ke reaksi ke kanan ($d\tilde{N} > 0$) sedangkan $\mathcal{A} < 0$ mengarah ke reaksi ke kiri ($d\tilde{N} < 0$). Keseimbangan membutuhkan pencegahan proses alami yang tidak dapat diubah untuk keduanya kemungkinan tanda $d\tilde{N}$, yang membutuhkan $\mathcal{A} = 0$.

Kita bisa menghubungkan $\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \tilde{N}} \right)_{T,p}$ dari reaksi terhadap $\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial \tilde{N}} \right)_{T,p}$ yang berkaitan dengan panas reaksi dengan menganggap G , H , dan S menjadi fungsi dari T , p , dan \tilde{N} . Kemudian dengan mengambil $\left(\frac{\partial}{\partial \tilde{N}} \right)_{T,p}$ dari $G = H - TS$, kami memverifikasi bahwa $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, dimana

$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial \tilde{N}} \right)_{T,p}$. Karenanya kami memiliki hubungan

$$\Delta H = \left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} \right)_{p,\tilde{N}} = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p,\tilde{N}}; \Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p,\tilde{N}}. \quad (12.34)$$

Catat bahwa $\Delta S d\tilde{N} = (\partial A / \partial T) d\tilde{N}$ tidak sama dengan $d^{int}S = \mathcal{A} / T d\tilde{N}$. Ini muncul karena

$$dS = C_p dT - V\alpha dp + \Delta S d\tilde{N}, \quad (12.35)$$

sedangkan (lihat Persamaan (12.32))

$$dS = dU/T + (p/T) dV + (\mathcal{A}/T) d\tilde{N}, \quad (12.36)$$

jadi variabel yang berbeda dipertahankan konstan ketika \tilde{N} berubah dalam ekspresi ini.

12.4 Kondisi Ekuilibrium Eksplisit

Kondisi eksplisit untuk kesetimbangan dapat diperoleh dengan mengacu pada potensial kimianya **status standar** untuk unsur atau senyawa murni. Untuk keadaan standar di p_0 , T dibahas dalam Bagian 12.2, seseorang dapat mengungkapkan potensi kimia dalam bentuk

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i = \mu_i^0(T, p_0) + [\mu_i^0(T, p) - \mu_i^0(T, p_0)] + RT \ln a_i, \quad (12.37)$$

dimana a_i adalah kuantitas tak berdimensi yang disebut aktivitas. Secara umum, $\mu_i(T, p, X)$ dan $a_i(T, p, X)$ bergantung pada suhu, tekanan, dan komposisi yang kita lambangkan dengan vektor X . Besaran $\mu_i^0(T, p)$ dan $\mu_i^0(T, p_0)$ adalah potensi kimia dari komponen murni i untuk fase paling stabil pada suhu dan tekanan tertentu. Aktivitas $a_i = 1$ dalam keadaan standar $\mu_i^0(T, p)$.⁹ Jadi, akan a_i terutama untuk ketergantungan potensi kimia pada komposisi. Untuk komponen murni i , apakah padat, cair, atau gas, kita definisikan sebagai tak berdimensi kuantitas yang kita sebut **rasio fugacity**¹⁰

$$\tilde{f}_i(T, p, p_0) := \exp \{ [\mu_i^0(T, p) - \mu_i^0(T, p_0)] / RT \}. \quad (12.38)$$

Jadi Persamaan. (12.37) dapat ditulis dalam formula

$$\mu_i(T, p, X) = \mu_i^0(T, p_0) + RT \ln [\tilde{f}_i(T, p, p_0) a_i(T, p, X)]. \quad (12.39)$$

Secara umum,

$$\left(\frac{\partial \mu_i^0(T, p)}{\partial p} \right)_T = V_i^0(T, p), \quad (12.40)$$

⁸Mungkin ada perubahan fasa antara p_0 dan p dalam hal ini potensial kimianya adalah sebuah fungsi tekanan terus menerus tetapi turunan tekanannya akan terputus-putus pada tekanan di mana perubahan fase terjadi.

⁹Beberapa penulis, seperti Kondepudi dan Prigogine [14, hal. 235], rujuk aktivitas ke status $\mu_i^0(T, p_0)$. Disini kita ikuti Lupis [5, hal. 108] dan merujuk aktivitas ke keadaan $\mu^0(T, p)$. Seseorang juga dapat menggunakan status standar di mana beberapa konstituen berada dalam solusi.

¹⁰Perhatikan bahwa Persamaan. (12.38) tidak mendefinisikan fugacity itu sendiri. Kami mengambil pendekatan ini karena status standar untuk fugacity dari gas didefinisikan sebagai keadaan dimana tekanan menjadi nol; namun, untuk fase kental (padat atau cair) itu adalah keadaan pada tekanan p_0 . Dalam istilah fugacities individu f_i , didefinisikan dalam Bagian 5.4, satu akan memiliki $\tilde{f}_i(T, p, p_0) = f_i(T, p) / f_i(T, p_0)$.

Dimana $V_i^0(T, p)$ adalah volume molar dalam keadaan standar. Jadi

$$\mu_i^0(T, p) - \mu_i^0(T, p_0) = \int_{p_0}^p V_i^0(T, p') dp'. \quad (12.41)$$

Untuk fase terkondensasi (padatan dan cairan), biasanya $pV_i^0 / RT \ll 1$ dalam kisaran integrasi

jadi $\tilde{f}_i(T, p, p_0) \approx 1$ dan ketergantungan pada tekanan tidak penting. Untuk gas ideal,

memiliki $V_i^0(T, p) / RT = 1 / p$ jadi

$$\tilde{f}_i(T, p, p_0) = p / p_0 \quad (12.42)$$

dan ada ketergantungan yang cukup besar pada tekanan. Lihat Bagian 5.4 untuk lebih lengkap diskusi fugacities untuk gas nyata dan fase terkondensasi. Kecuali jika ada yang berurusan dengan perbedaan tekanan yang sangat besar $|p - p_0|$, kuantitas $[\mu_i^0(T, p) - \mu_i^0(T, p_0)] / RT$ kecil dan biasanya diabaikan untuk padatan dan cairan tetapi penting dan sangat bervariasi dengan tekanan gas. Untuk fase terkondensasi, biasanya $\tilde{f}_i a_i \approx a_i$ dan ketergantungan pada tekanan tidak penting. Jika fasa

terkondensasi ini tidak dalam larutan, $a_i = 1$ jadi $\tilde{f}_i a_i \approx 1$. Untuk solusi ideal gas ideal, $a_i = X_i$, fraksi molnya, jadi $\tilde{f}_i a_i = X_i p / p_0 = p_i / p_0$, dimana $p_i := X_i p$ adalah tekanan parsial gas i .

Substitusi Persamaan. (12.39) ke dalam Persamaan kondisi ekuilibrium. (12.29) memberi

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i^0(T, p_0) + RT \sum_i v_i \ln [\tilde{f}_i(T, p, p_0) a_i(T, p, X)] = 0 \quad (12.43)$$

Istilah pertama

$$\Delta G^0(T, p_0) \equiv \sum_i v_i \mu_i^0(T, p_0) \equiv -RT \ln K(T, p_0) \quad (12.44)$$

mengacu pada keadaan standar pada tekanan p_0 dan kuantitas tak berdimensi $K(T, p_0)$ adalah disebut **konstanta kesetimbangan**.¹¹ Suku kedua dalam Persamaan. (12.43) dapat ditulis ulang dalam formula

$$RT \sum_i v_i \ln [\tilde{f}_i(T, p, p_0) a_i(T, p, X)] = RT \ln \prod_i [\tilde{f}_i(T, p, p_0) a_i(T, p, X)]^{v_i}. \quad (12.45)$$

Persamaan kondisi. (12.43) untuk kesetimbangan menjadi

$$\prod_i [\tilde{f}_i(T, p, p_0) a_i(T, p, X)]^{v_i} = K(T, p_0). \quad (12.46)$$

Kuantitas di sisi kiri, sering disebut **produk reaksi**, juga dapat ditulis¹²

$$\prod_i [\tilde{f}_i(T, p, p_0) a_i(T, p, X)]^{v_i} = \frac{\prod_i^{\text{product}} [\tilde{f}_i(T, p, p_0) a_i(T, p, X)]^{v_i}}{\prod_i^{\text{reactants}} [\tilde{f}_i(T, p, p_0) a_i(T, p, X)]^{|v_i|}} \quad (12.47)$$

dan terkadang disebut **hasil bagi reaksi**.

¹¹Sebagian besar penulis hanya akan menulis $K(T)$ daripada $K(T, p_0)$ karena p_0 ditetapkan pada satu atmosfer. simbol ekstra p_0 untuk mengingatkan diri kita sendiri tentang keadaan standar yang telah digunakan. Konstanta kesetimbangan kita $K(T, p_0)$ tidak berdimensi.

¹² Di sini, sebuah produk berada di sisi kanan persamaan kimia dan memiliki v_i positif sebagai reaktan berada di sisi kiri dan memiliki v_i negatif.

Perkembangan paralel dapat dibuat dalam bentuk konstanta kesetimbangan yang bergantung di p , bukan p_0 . Dalam hal ini, kondisi ekuilibrium Persamaan. (12.43) diganti dengan

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i^0(T, p) + RT \sum_i v_i \ln a_i = 0. \quad (12.48)$$

Kemudian bisa mendefinisikan

$$\Delta G^0(T, p) \equiv \sum_i v_i \mu_i^0(T, p) \equiv -RT \ln K(T, p) \quad (12.49)$$

dan kondisi keseimbangan menjadi¹³

$$\prod_i a_i^{v_i} = K(T, p). \quad (12.50)$$

12.4.1 Reaksi antar Gas

Molekul gas ideal tidak bereaksi secara kimiawi; Namun, jika semua reaktan dan produk adalah gas yang fugacities dan aktivitasnya dapat diperkirakan seolah-olah gas ideal, kita memiliki

$\tilde{f}_i a_i \approx p_i / p_0$, di mana p_i adalah tekanan parsial gas i , dan kondisi kesetimbangan Persamaan. (12.46) menjadi

$$\prod_i (p_i / p_0)^{v_i} = \frac{\prod_i^{\text{product}} (p_i / p_0)^{v_i}}{\prod_i^{\text{reactants}} (p_i / p_0)^{|v_i|}} = K(T, p_0). \quad (12.51)$$

Dalam hal pecahan mol X_i , yang merupakan ukuran komposisi, Persamaan. (12.51) menjadi

$$\prod_i X_i^{v_i} = \frac{\prod_i^{\text{product}} X_i^{v_i}}{\prod_i^{\text{reactants}} X_i^{|v_i|}} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\sum_i v_i} K(T, p_0), \quad (12.52)$$

yang menunjukkan peran tekanan keseluruhan pada reaksi. Hasil ini juga mengikuti dari Persamaan. (12,50) dengan substitusi $a_i = X_i$. Kita lihat dalam kasus ini bahwa

$$K(T, p) = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\sum_i v_i} K(T, p_0), \text{ gas ideal} \quad (12.53)$$

Untuk reaksi tertentu, maka peningkatan tekanan keseluruhan p akan mendukung reaksi jika $-\sum_i v_i > 0$, artinya jumlah mol gas reaktan melebihi jumlah mol produk gas. Jika $-\sum_i v_i < 0$, peningkatan tekanan akan menguntungkan reaksi sebaliknya. Reaksi tidak tergantung pada tekanan jika $-\sum_i v_i = 0$.

¹³ Persamaan ini menggambarkan dengan jelas bahwa kondisi kesetimbangan tidak bergantung pada nilai p_0 . Lain kondisi yang tampaknya mengandung p_0 juga tidak bergantung pada p_0 tetapi bagian individualnya bergantung pada p_0 karena data ditabulasi pada tekanan itu.

Contoh Soal 12.3. Diskusikan ketergantungan pada tekanan reaksi secara keseluruhan

$\text{H}_2 (\text{gas}) + \text{CO}_2 (\text{gas}) \rightarrow \text{CO} (\text{gas}) + \text{H}_2\text{O} (\text{gas})$, $\text{CO} (\text{gas}) + (1/2) \text{O}_2 (\text{gas}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{gas})$ dan $\text{A}_2 (\text{gas}) \rightarrow 2\text{A} (\text{gas})$.

Solusi 12.3. Untuk reaksi pertama $v_{\text{H}_2} = -1$, $v_{\text{CO}_2} = -1$, $v_{\text{CO}} = 1$, dan $v_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, jadi $-\sum_i v_i = 0$ dan reaksi tersebut tidak bergantung pada tekanan. Untuk reaksi kedua, $v_{\text{CO}} = -1$, $v_{\text{O}_2} = -1/2$, dan $v_{\text{CO}_2} = 1$, jadi $-\sum_i v_i = 1/2$, dan reaksi tersebut disukai dengan peningkatan tekanan karena $K(T, p) = (p/p_0)^{1/2} K(T, p_0)$. Untuk yang ketiga, $v_{\text{A}_2} = -1$ dan $v_{\text{A}} = 2$ jadi $K(T, p) = (p/p_0)^{-1} K(T, p_0)$. Dalam kasus terakhir ini, kita melihat bahwa disosiasi argon terhalang oleh tinggi tekanan, yang secara heuristik dapat dianggap sebagai gaya yang cenderung menahan molekul argon bersama.

Contoh Soal 12.4. Untuk reaksi $\text{H}_2 (\text{gas}) + \text{CO}_2 (\text{gas}) \rightarrow \text{CO} (\text{gas}) + \text{H}_2\text{O} (\text{gas})$, beberapa nilai konstanta kesetimbangan adalah $K(1130\text{K}, 1 \text{ atm}) = 1.0$ dan $K(1500\text{K}, 1 \text{ atm}) = 2.16$. Misalkan pada awalnya ada satu mol masing-masing gas. Berapakah komposisi pada kesetimbangan di 1130K dan 1500K?

Solusi 12.4. Setelah reaksi berlangsung sejumlah \tilde{N} , jumlah mol setiap komponen akan menjadi $N_{\text{H}_2} = 1 - \tilde{N}$, $N_{\text{CO}_2} = 1 - \tilde{N}$, $N_{\text{CO}} = 1 + \tilde{N}$, dan $N_{\text{H}_2\text{O}} = 1 + \tilde{N}$, jadi Persamaan. (12.52) menjadi

$$\frac{[(1 + \tilde{N})/4]^2}{[(1 - \tilde{N})/4]^2} = K(T, p_0). \quad (12.54)$$

Untuk $K(1130\text{K}, 1 \text{ atm}) = 1.0$, solusinya adalah $\tilde{N} = 0$; fraksi mol masing-masing gas adalah 0,25 dan reaksi pada awalnya seimbang. Untuk $K(1500\text{K}, 1 \text{ atm}) = 2.16$, solusi untuk Persamaan. (12,54) adalah $\tilde{N} = 0,19$ dan $\tilde{N} = 5,26$ tetapi yang terakhir tidak dapat diterima karena akan mengarah ke nilai negatif dari $1 - \tilde{N}$, yang akan sesuai dengan nilai negatif N_{H_2} . Oleh karena itu, komposisi pada kesetimbangan adalah $X_{\text{H}_2} = X_{\text{CO}_2} = 0,20$ dan $X_{\text{CO}} = X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,30$.

Dalam hal konsentrasi $[i] \equiv N_i/V$, satu memiliki $p_i = [i] RT$ dan Persamaan. (12.51) menjadi

$$\prod_i [i]^{v_i} = \frac{\prod_i^{\text{product}} [i]^{v_i}}{\prod_i^{\text{reactants}} [i]^{|v_i|}} = \left(\frac{RT}{p_0}\right)^{-\sum_i v_i} K(T, p_0) \equiv K_c(T, p_0), \quad (12.55)$$

di mana $K_c(T, p_0)$ adalah konstanta kesetimbangan baru yang tidak akan berdimensi kecuali $-\sum_i v_i = 0$.

Semua bentuk ini untuk gas ideal, terutama Persamaan. (12.55), disebut sebagai **hukum aksi massa**. Hal ini terjadi karena laju reaksi gas bergantung pada tumbukan dan laju tabrakan diharapkan bergantung pada produk konsentrasi. Tingkat reaksi maju akan

$$R_f = k_f(T, p_0) \prod_i^{\text{reactants}} [i]^{v_i}, \quad (12.56)$$

dimana $k_f(T, p_0)$ adalah konstanta proporsionalitas. Begitu pula dengan laju reaksi mundur akan menjadi

$$R_b = k_b(T, p_0) \prod_i^{\text{product}} [i]^{v_i}. \quad (12.57)$$

Pada kesetimbangan, $R_f = R_b$ mengarah ke Persamaan. (12.55) dengan $K_c(T, p_0) = k_f(T, p_0) / k_b(T, p_0)$. Hubungan termodinamika dengan kinetika berlaku asalkan reaksi yang diberikan sebenarnya dilanjutkan dengan langkah dasar yang melibatkan tabrakan yang diwujudkan dalam Persamaan. (12.56) dan (12.57). Sebaliknya, jika reaksi benar-benar terjadi melalui suatu kombinasi dari langkah-langkah dasar, $K_c(T, p_0)$ dapat dikaitkan dengan konstanta laju dari semua langkah dasar ini. Namun demikian, nilai $K_c(T, p_0)$, karena merupakan besaran termodinamika, adalah terlepas dari detail kinetika reaksi. Lihat Kondepudi dan Prigogine [14, hal. 241] untuk pembahasan lebih lanjut tentang hal ini dalam kaitannya dengan prinsip keseimbangan rinci.

12.4.2 Padatan dan Cairan Heterogen dengan Gas

Reaksi heterogen merupakan kasus khusus yang penting di mana gas bereaksi dengan padatan dan cairan yang tidak bercampur. Dalam hal ini, aktivitas zat cair dan padat adalah sama untuk satu. Selain itu, seperti yang dinyatakan sehubungan dengan Persamaan. (12.41), kita bisa mengabaikan ketergantungan potensi kimiawi zat padat dan cair pada tekanan keseluruhan p . Selanjutnya jika gas dapat diperlakukan sebagai ideal, salah satunya sampai pada persamaan yang mirip dengan Persamaan. (12.52) kecuali produk reaksi hanya di atas gas, yaitu,

$$\prod_i^{\text{gases}} X_i^{v_i} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\sum_i v_i} K(T, p_0), \quad (12.58)$$

Ini juga dapat ditulis dalam istilah tekanan parsial dalam bentuk yang mirip dengan Persamaan. (12.52), yaitu

$$\prod_i^{\text{gases}} (p_i/p_0)^{v_i} = K(T, p_0). \quad (12.59)$$

Contoh Soal 12.5. Untuk reaksi $\text{C (grafit)} + \text{O}_2 (\text{gas}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{gas})$ yang dimiliki $\Delta G^0 = -394,4 \text{ kJ} / \text{mol}$, praktis tidak bergantung pada suhu. Konstanta gas $R = 8,314 \text{ J} / \text{mol}$. Berapa konstanta kesetimbangan $K(T, p_0)$ dari reaksi ini? Bagaimana komposisi gasnya pada kesetimbangan? Berapa fraksi O_2 pada 1000K?

Solusi 12.5. Kami memiliki

$$\frac{X_{CO_2}}{X_{O_2}} = \frac{p_{CO_2}}{p_{O_2}} = K(T, p_0) = \exp(-\Delta G^0/RT) \quad (12.60)$$

dengan $\Delta G^0/R = -47.440K$. Pada $1000K$ kami akan melakukannya

$$\frac{X_{O_2}}{1 - X_{O_2}} = \exp(-47.44) = 2.5 \times 10^{-21}, \quad (12.61)$$

jadi ini juga bisa dibanding nilai X_{O_2} . Jika hanya grafit dan O_2 yang hadir pada awalnya, secara praktis semua oksigen akan bereaksi membentuk CO_2 jika ada cukup grafit. Jika tidak, reaksi akan berhenti jika semua grafit telah dikonsumsi.

12.4.3 Ketergantungan $K(T, p_0)$ pada Temperatur

Kami mulai dengan Persamaan. (10.30), digeneralisasikan ke sistem komponen ganda, yaitu

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right)_{p, N_i} = H \quad (12.62)$$

di mana energi bebas Gibbs G dan entalpi H dinyatakan dalam variabel setel T, p, N_i . Persamaan ini juga berlaku untuk semua komponen kimia dalam keadaan standarnya, dan oleh karena itu berlaku jika G diganti dengan penjumlahan

$$\Delta G^0(T, p_0) \equiv \sum_i v_i \mu_i^0(T, p_0) \quad (12.63)$$

dan H diganti dengan jumlah

$$\Delta H^0(T, p_0) \equiv \sum_i v_i H_i^0(T, p_0). \quad (12.64)$$

Karena itu kami mendapatkan

$$\frac{\partial(\Delta G^0(T, p_0)/T)}{\partial(1/T)} = \Delta H^0(T, p_0). \quad (12.65)$$

Karena $\partial/\partial(1/T) = -T^2 \partial/\partial T$, Persamaan. (12.65) juga bisa ditulis

$$\frac{\partial(\Delta G^0(T, p_0)/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H^0(T, p_0)}{T^2}. \quad (12.66)$$

Mengingat definisi $K(T, p_0)$ dari Persamaan. (12.44), kami dapatkan

$$\frac{\partial \ln K(T, p_0)}{\partial T} = \frac{\Delta H^0(T, p_0)}{RT^2} \quad (12.67)$$

yang dikenal sebagai **persamaan van't Hoff**.

Contoh Soal 12.6. Untuk banyak reaksi kimia, kuantitas $\Delta H^0(T, p_0)$ tidak sangat bergantung pada T pada rentang suhu yang signifikan dan dapat diperlakukan sebagai konstanta, katakan ΔH_0^0 . Tentukan ketergantungan $K(T, p_0)$ pada T dalam keadaan ini. Diskusikan ketergantungan pada suhu untuk reaksi endotermik dan eksotermik. Apa ketergantungannya pada suhu $\Delta G^0(T, p_0)$ dalam kasus ini?

Solusi 12.6. Kami mengintegrasikan Persamaan. (12.67) dari T_0 ke T untuk mendapatkan

$$\ln K(T, p_0) = \ln K(T_0, p_0) - \frac{\Delta H_0^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (12.68)$$

Eksponen memberi

$$K(T, p_0) = K(T_0, p_0) e^{\Delta H_0^0/RT_0} e^{-\Delta H_0^0/RT}, \quad (12.69)$$

jadi K meningkat kuat dengan suhu untuk reaksi endotermik $\Delta H_0^0 > 0$ dan menurun kuat dengan suhu untuk reaksi eksotermik $\Delta H_0^0 < 0$. Jenis eksponensial ini ketergantungan dikatakan dari **bentuk Arrhenius** dan ΔH_0^0 memainkan peran sebagai energi aktivasi. Integrasi Persamaan. (12.65) untuk konstanta ΔH^0 memberi

$$\frac{\Delta G^0(T, p_0)}{T} = \frac{\Delta G^0(T_0, p_0)}{T_0} + \Delta H_0^0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (12.70)$$

Perkalian dengan T dan penyusunan ulang memberi

$$\Delta G^0(T, p_0) = \Delta H_0^0 + \frac{T}{T_0} [\Delta G^0(T_0, p_0) - \Delta H_0^0] = \Delta H_0^0 - T \Delta S^0(T_0, p_0). \quad (12.71)$$

Kita melihat dalam kasus ini bahwa $\Delta G^0(T, p_0)$ linier di T . Secara umum, $\partial \Delta G^0(T, p_0) / \partial T = \Delta S^0(T, p_0)$ jadi kita lihat dari diferensiasi Persamaan. (12.71) sehubungan dengan T bahwa $S^0(T, p_0) = S^0(T_0, p_0)$. Dengan kata lain, perbedaan entropi standar juga tidak bergantung pada T dalam kasus ini.

Contoh Soal 12.7. Untuk pembentukan Cu_2O , $\Delta H_f^0(T_0, p_0) = -168.6 \text{ kJ/mol}$ dan $\Delta G_f^0(T_0, p_0) = -146.0 \text{ kJ/mol}$. Untuk pembentukan Al_2O_3 , $\Delta H_f^0(T_0, p_0) = -1675.7 \text{ kJ/mol}$ dan $\Delta G_f^0(T_0, p_0) = -1582.3 \text{ kJ/mol}$. Dalam kedua kasus tersebut, logam dan oksidanya adalah padatan, bukan dalam larutan, dan oksigen dapat diperlakukan sebagai gas ideal. Tuliskan persamaan kimia untuk dua reaksi. Asumsikan bahwa $\Delta H^0(T, p_0)$ dapat diperlakukan sebagai konstanta yang sama dengan $\Delta H_f^0(T_0, p_0)$. Tentukan konstanta kesetimbangan $K(T_0, p_0)$ sebagai fungsi suhu dan kemudian tentukan tekanan kesetimbangan oksigen untuk setiap reaksi pada 1000K.

Solusi 12.7. Reaksi yang relevan adalah $2\text{Cu}(\text{padat}) + (1/2) \text{O}_2(\text{gas}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{padatan})$ dan $2\text{Al}(\text{padat}) + (3/2) \text{O}_2(\text{gas}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{padat})$. From Eq. (12.71),

$$K(T, p_0) = \exp [(\Delta H_f^0(T_0, p_0) - \Delta G_f^0(T_0, p_0)) / RT_0] \exp (-\Delta H_f^0 / RT). \quad (12.72)$$

Untuk oksidasi tembaga

$$K(T, p_0) = 1.098 \times 10^{-4} \exp (20,280 \text{ K}/T), \quad (12.73)$$

jadi $K(1000\text{K}, p_0) = 2.018 \times 10^{10}$. Dari Persamaan. (12.59), kita melihat bahwa $(p_{\text{O}_2} / p_0)^{-1/2} = K$, jadi kita dapatkan $p_{\text{O}_2} = 2002 \times 10^{-10} \text{ atm}$.

Untuk oksidasi aluminium,

$$K(T, p_0) = 4.326 \times 10^{-17} \exp (201,550 \text{ K}/T), \quad (12.74)$$

jadi $K(1000\text{K}, p_0) = 1.475 \times 10^{71}$. Untuk reaksi ini, $(p_{\text{O}_2} / p_0)^{-3/2} = K$, jadi kita mendapatkan $p_{\text{O}_2} = 3,58 \times 10^{-48} \text{ atm}$.

Kedua tekanan oksigen ini sangat kecil tetapi nilai relatifnya menunjukkan hal itu aluminium oksida jauh lebih stabil daripada oksida tembaga; tekanan oksigen yang sangat rendah akan dibutuhkan untuk mereduksi aluminium oksida menjadi bentuk logam.

12.4.4 Ketergantungan $K(T, p)$ pada Tekanan

Karena $\partial G / \partial p$ kita memiliki $\partial \mu_i^0(T, p) / \partial p = V_i^0(T, p)$, yang merupakan volume molar masing-masing konstituen dalam keadaan standarnya.¹⁴ Oleh karena itu

$$\frac{\partial \Delta G^0(T, p)}{\partial p} = \sum_i v_i \frac{\partial \mu_i^0(T, p)}{\partial p} = \sum_i v_i V_i^0(T, p) \equiv \Delta V^0(T, p). \quad (12.75)$$

Jadi,

$$\frac{\partial \ln K(T,p)}{\partial p} = - \frac{\Delta V^0(T,p)}{RT} = - \sum_i \frac{v_i V_i^0(T,p)}{RT}. \quad (12.76)$$

Seperti yang dikatakan sebelumnya, $V_i^0(T,p) / RT = 1/p$ untuk gas ideal dan $V_i^0(T,p) / RT \ll 1/p$ untuk fase kental, jadi satu-satunya koreksi yang sangat penting adalah untuk gas. Jika semua gas bisa diperlakukan sebagai ideal,

$$\frac{\partial \ln K(T,p)}{\partial p} = - \sum_i^{\text{gases}} \frac{v_i}{p}, \quad (12.77)$$

yang dapat diintegrasikan untuk memberi

$$\ln \frac{K(T,p)}{K(T,p_0)} = - \sum_i^{\text{gases}} v_i \ln \frac{p}{p_0} = \ln \left[\left(\frac{p}{p_0} \right)^{-\sum_i^{\text{gases}} v_i} \right], \quad (12.78)$$

Eksponen ekspresi ini memberikan persetujuan dengan Persamaan. (12.53). Jika informasi lebih baik tersedia untuk gas non-ideal, seseorang dapat mengintegrasikan Persamaan. (12.76).

12.5 Reaksi Bersamaan

Seperti disebutkan sehubungan dengan Persamaan. (12.2), adalah mungkin untuk memiliki reaksi simultan. Dalam hal ini, ada variabel kemajuan \tilde{N}^s untuk setiap reaksi dan kita akan mendapatkannya

$$d^{int} N_i = \sum_s v_i^s d\tilde{N}^s. \quad (12.79)$$

Kemudian untuk sistem kimiawi tertutup,

¹⁴ Di sini, seperti di atas, kami memperluas arti keadaan standar menjadi fase paling stabil dari murni konstituen di T dan p . Definisi yang lebih ketat (lihat Lupis [5, p. 120]) yang membatasi status standar ke T dan p_0 untuk reaksi kimia akan menghasilkan $\partial \Delta G^0(T, p^0) / \partial p = 0$, dalam hal ini $\partial \Delta K(T, p_0) / \partial p = 0$.

$$dG_{T,p} = \sum_i \mu_i d^{int} N_i = \sum_i \mu_i \sum_s v_i^s d\tilde{N}^s = - \sum_s \mathcal{A}^s d\tilde{N}^s \leq 0, \quad (12.80)$$

dimana $\mathcal{A}^s = \sum_i v_i^s \mu_i$ adalah afinitas reaksi s . Entropi yang sesuai produksi

$$d^{int} S = \sum_s \frac{\mathcal{A}^s}{T} d\tilde{N}^s \geq 0. \quad (12.81)$$

Karena reaksi kimia ini dapat berlangsung pada posisi spasial yang sama, maka reaksi tersebut mungkin terjadi digabungkan dan hanya perlu jumlahnya menjadi positif selama reaksi. Lihat Lupis [5, hal. 122] untuk contoh reaksi simultan yang tidak digabungkan dan Kondepudi dan Prigogine [14, hal. 369] untuk diskusi tentang reaksi simultan yang digabungkan dalam konteks produksi entropi.

Termodinamika Cairan - Fluid Interfaces

Sampai sekarang kita telah berurusan dengan fase homogen atau dengan sistem komposit terdiri dari beberapa fase homogen. Dalam semua kasus ini, kami telah mengabaikan fase termodinamika permukaan ini atau antarmuka yang memisahkannya. Ini dilakukan atas dasar bahwa kami tertarik pada properti massal yang cukup besar fase dimana kontribusi permukaan dan antarmuka dapat diabaikan. Namun, ada banyak contoh umum di mana properti permukaan tidak dapat diabaikan. Untuk misalnya, segelas air dalam medan gravitasi dapat diisi agak melebihi kapasitasnya tanpa tumpah; permukaan air menonjol di bagian atas kaca tetapi tetap bertahan pada tempatnya dikarenakan oleh gaya "tegangan permukaan" yang menopang air di atas kaca. Kurang lebih, permukaan air memiliki energi bebas per satuan luas yang melebihi energi bebas sebagian besar. Dengan demikian, penciptaan lebih banyak area membutuhkan peningkatan energi bebas dan karenanya ke gaya per satuan panjang di sekeliling keliling luas yang mencoba untuk mencegah luas tersebut meningkat. Contoh lain adalah kenaikan substansial (biasanya beberapa sentimeter) air dalam tabung kapiler yang dibenamkan secara vertikal di dalam kapal besar.

Dalam bab ini, kami mengeksplorasi lebih detail sifat termodinamika tipis daerah transisi yang keluar dalam sistem aktual di dekat permukaan diskontinuitas yang ideal ini. Kami melakukan ini dalam kondisi di mana perubahan dari satu fase homogen ke lain terjadi di wilayah yang lebih tipis dibandingkan dengan luasnya homogen fase.¹ Kita mulai dengan mempertimbangkan model yang dikembangkan oleh Gibbs [3, hal. 223] yang didasarkan pada konsep permukaan pemisah. Permukaan seperti itu memiliki ketebalan nol, jadi ini adalah sebuah abstraksi matematika. Melalui formalisme yang cerdas, Gibbs mampu menjelaskan sifat termodinamika dari daerah transisi sebenarnya dengan mengaitkannya dengan permukaan pemisah. Kami pertama kali mempertimbangkan model permukaan pemisah Gibbs dari antarmuka planar dalam sistem fluida, yang tegangan permukaannya dapat ditentukan dengan jelas. Kemudian untuk antarmuka planar, kami menyajikan model lapisan Cahn yang memungkinkan seseorang untuk mengekspresikan secara fisik kuantitas permukaan yang berarti dalam hal determinan yang sifatnya menggambarkan dengan jelas invarian mereka sehubungan dengan ketebalan atau lokasi lapisan yang mengandung wilayah diskontinuitas. Model Gibbs dipandang sebagai kasus khusus bagi model Cahn.

Selanjutnya, kita membahas antarmuka melengkung untuk fluida, yang lokasi pembagiannya permukaan harus diperbaiki oleh beberapa konvensi, khususnya "permukaan tegangan" Gibbs yang kami definisikan nanti. Kami mengilustrasikan fenomena tegangan permukaan dengan contoh seperti naik atau turun dalam tabung kapiler, meniskus yang terbentuk di tepi pelat yang terendam, sebuah variasi bentuk antarmuka untuk masalah dua dimensi, dan bentuk liontin dan tetes sessile dalam tiga dimensi.

¹Untuk permukaan lengkung, daerah diskontinuitas juga harus relatif tipis terhadap jari-jari kelengkungannya.

13.1 Planar Interfaces dalam Fluida

Kita mulai dengan mempertimbangkan planar Interfaces, seperti yang digambarkan pada Gambar 13-1, yang memisahkan dua fase fluida dasarnya homogen yang kami tunjukkan dengan superskrip α dan β .

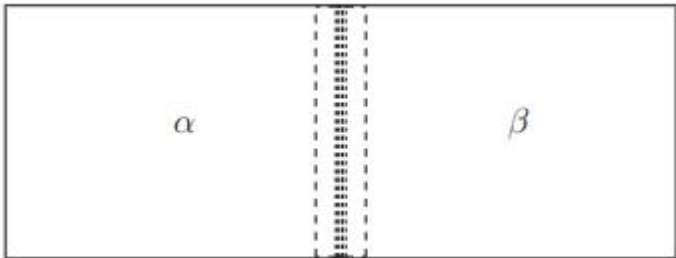
Daerah transisi antar fase diasumsikan lebih tipis dibandingkan luasnya dari fase itu sendiri. Seluruh sistem, yang secara kimiawi tertutup, memiliki internal energi U , entropi S , volume V , dan nomor mol N_i dari komponen kimianya. Itu diasumsikan berada dalam kesetimbangan dan memiliki suhu T dan potensial kimia μ_i yang seragam seluruhnya.

Gibbs membahas perlunya keseragaman ini dengan sangat baik detail dengan membayangkan sistem dibagi menjadi tiga subsistem dengan cara imajiner dinding paralel yang letaknya serupa sehubungan dengan wilayah transisi. Tembok ini berada di sisi berlawanan dari lapisan L yang berisi wilayah transisi; mereka diasumsikan berada di dekat wilayah itu tetapi cukup jauh dari itu sehingga mereka praktis homogen daerah. Mereka memisahkan lapisan tipis sebenarnya yang mengandung wilayah transisi dari dua fase homogen, α_H dan β_H . Untuk dinding yang tidak bisa bergerak, Gibbs menganggap itu sangat kecil variasi energi lapisan L diberikan oleh

$$\delta U^L = T^L \delta S^L + \sum_i \mu_i^L \delta N_i^L \tag{13.1}$$

dimana S^L adalah entropi lapisan dan N_i^L adalah jumlah mol komponen i di lapisan. Gibbs mendefinisikan T^L sebagai suhu dan μ_i^L menjadi potensi kimianya.² Ia kemudian dilanjutkan untuk menunjukkan bahwa mereka harus sama dengan suhu dan potensi kimianya dari fase massal.

Untuk dinding yang tidak bergerak, energi dari subsistem homogen α_H dan β_H dapat bervariasi berdasarkan $\delta U^\alpha = T^\alpha \delta S^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha \delta N_i^\alpha$ dan $\delta U^\beta = T^\beta \delta S^\beta + \sum_i \mu_i^\beta \delta N_i^\beta$.



Gambar 13-1 Diagram skematis menunjukkan antarmuka planar, yang merupakan wilayah diskontinuitas (terletak di dekat garis putus-putus paling dalam) antara fase α dan β massal. Garis putus-putus, yang terletak di dekat wilayah diskontinuitas tetapi secara praktis di daerah homogen, adalah dinding imajiner yang menentukan lapisan yang berisi wilayah diskontinuitas. Ini adalah lapisan yang sama L yang digunakan oleh Gibbs untuk mendefinisikan T^L dan μ_i^L saya di Persamaan. (13.1) dan digunakan di Cahn's model lapisan dalam Bagian 13.1.3 untuk menetapkan Persamaan. (13.11). Permukaan pemisah Gibbs adalah bidang apa pun yang sejajar dengan dinding lapisan dan bisa di dalam atau di luar lapisan.

Kemudian dengan mempelajari variasi khusus nomor entropi dan mol masing-masing komponen di antara lapisan L dan subsistem homogen α_H dan β_H dan membutuhkan energi total $U = U_\alpha + U_L + U_\beta$ menjadi minimum pada total entropi konstan dan jumlah mol total, alasan Gibbs variasi yang dapat memiliki tanda bahwa suhu dan potensi kimia pasti seragam, seperti yang akan terjadi pada tiga sistem massal dalam kesetimbangan heterogen.

Misalnya, untuk variasi khusus di mana komponen j dipertukarkan antara α dan L tetapi tidak ada perubahan lain, salah satunya: $\delta U = \mu_j^\alpha \delta N_j^\alpha + \mu_j^L \delta N_j^L = (\mu_j^\alpha - \mu_j^L) \delta N_j^\alpha$. Kemudian untuk variasi

δN_j^α dari kedua tanda tersebut, seseorang harus memiliki $\mu_j^\alpha - \mu_j^L = 0$ untuk mencegah δU dari menjadi negatif, yang akan melanggar fakta bahwa U harus minimum pada ekuilibrium.

Gibbs juga menangani dengan hati-hati cara mendefinisikan jumlah yang banyak selama variasi tersebut, yang melibatkan diskontinuitas yang sangat kecil di dinding [3, hal. 224]. Akhirnya, $T^\alpha = T^L = T^\beta$ dan $\mu_i^\alpha = \mu_i^L = \mu_i^\beta$ untuk setiap komponen i .

Tekanan dalam fase ruah juga seragam dan sama satu sama lain. Ini harus benar untuk kesetimbangan mekanis dan dapat ditetapkan melalui variasi di mana seluruh lapisan L diterjemahkan dengan jarak yang sangat kecil ke satu arah tegak lurus dengan dindingnya tanpa ada perubahan pada lapisan L itu sendiri. Ini menimbulkan sebuah perubahan volume δV dari satu sistem homogen dan $-\delta V$

² Gibbs lebih banyak membahas massa komponen daripada jumlah mol, jadi potensi kimianya adalah per satuan massa dan berbeda dari kita berdasarkan faktor berat molekul.

dari sistem lainnya, sama seperti jika lapisan L tidak ada. Dengan demikian variasi energi internal dari keseluruhan sistem akan menjadi $\delta U = \delta V (p^\alpha - p^\beta)$, jadi $(p^\alpha - p^\beta)$ harus menghilang untuk sembarang δV dari salah satu tanda. Oleh karena itu, tekanan sistem curah harus sama (selanjutnya kita akan menunjukkan keduanya dengan p) sebagai mereka akan untuk sistem massal dalam ekuilibrium heterogen.³

13.1.1 Model Permukaan Pembagi Gibbs

Mengikuti Gibbs, kami mengganti sistem aktual dengan sistem model yang terdiri dari dua secara ketat fase homogen dipisahkan oleh satu bidang matematika, yang dikenal sebagai **Gibbs permukaan pemisah**. Dalam sistem model ini, fase homogen meluas secara seragam *sampai mereka bertemu* di permukaan pemisah. Pesawat ini memiliki posisi yang sama sehubungan dengan wilayah transisi. Untuk saat ini, kami berasumsi bahwa itu terletak *di mana saja* di sistem, bukan perlu berada di lapisan transisi, dan diskusikan nanti implikasi dari lokasi sebenarnya. Seseorang kemudian mendefinisikan *jumlah berlebih permukaan* dengan mengurangi sifat ekstensif dari bagian homogen dari sistem model dari bagian aktual yang sesuai:

$$U^{xs} := U - U^\alpha - U^\beta; \quad (13.2)$$

$$S^{xs} := S - S^\alpha - S^\beta; \quad (13.3)$$

$$N^{xs} := N - N^\alpha - N^\beta; \quad (13.4)$$

$$0 := V - V^\alpha - V^\beta; \quad (13.5)$$

³ Perhatikan bahwa perlakuan ini menghindari diskusi tentang tekanan subsistem L . Faktanya, subsistem itu tidak homogen, sehingga pada skala mikroskopis dapat dicirikan dengan tensor tekanan p_{ij} . Jika arah z tegak lurus dengan dinding lapisan, maka p_{zz} harus seragam dan sama dengan tekanan umum p fase homogen. Komponen $p_{xx} = p_{yy}$ akan bervariasi dari p dekat fase homogen ke negative nilai-nilai dalam diskontinuitas itu sendiri, sehingga menimbulkan tegangan permukaan $\sigma = \int (p - p_{xx}) dz > 0$, tempat integrasi termasuk wilayah diskontinuitas. Lihat [27, hal. 44] untuk penurunan.

Persamaan (13.5) berbeda dengan ketiga persamaan sebelumnya karena tidak ada kelebihan volume, karena fakta bahwa fase homogen dari sistem model bertemu di permukaan pembagi, yang tidak memiliki ketebalan. Karena suhunya seragam, orang bisa juga mendefinisikan eksess potensial termodinamika, seperti energi bebas Helmholtz $F = U - TS$, yang mana

$$F^{xs} := F - F^\alpha - F^\beta \quad (13.6)$$

Oleh karena itu, semua kuantitas berlebih mengikuti aljabar yang sama seperti jumlah massal mereka.

Meskipun jumlah berlebih ini dapat ditentukan, mereka biasanya *tidak* memiliki fisik signifikansi karena mereka bergantung pada lokasi permukaan pemisah. Ini mudah diilustrasikan untuk kasus bahan komponen tunggal di mana satu fasa curah adalah cairan memiliki kerapatan molar n^ℓ dan lainnya adalah gas yang memiliki kerapatan molar n^g . Kemudian jika membelah permukaan terletak sedemikian rupa sehingga gas memiliki volume V^g dan cairan memiliki volume $V - V^g$, di mana V adalah volume total, setelah itu

$$N^{xs} := N - n^\ell V + (n^\ell - n^g)V^g \quad (13.7)$$

Untuk $n^\ell - n^g > 0$, jumlah dari dua suku pertama di sebelah kanan adalah negatif dan independen dari lokasi permukaan pemisah sedangkan suku terakhir di sebelah kanan adalah positif dan bergantung secara linier pada V^g dan karenanya secara linier pada posisi permukaan pemisah. Jadi, N^{xs} bervariasi dengan posisi permukaan pemisah dan bisa positif, negatif, atau nol. Oleh karena itu,

N^{xs} tidak memiliki signifikansi fisik. Seseorang bisa memperbaiki posisi file membagi permukaan dengan konvensi dengan memilih lokasinya sehingga $N^{xs} = 0$; ini dikenal sebagai **permukaan ekuimolar**. Kendati demikian, pilihan ini tetap dibuat-buat. Selain itu, dalam sistem multikomponen seseorang hanya dapat memilih permukaan pemisah yang relatif ekuimolar salah satu komponen. Demikian pula, ini mengikuti bahwa U^{xs} , S^{xs} , dan F^{xs} bergantung pada lokasi dari permukaan pemisah.

Di sisi lain, kelebihan potensial Kramers⁴ $K = F - \sum_i \mu_i N_i$, yaitu

$$K^{xs} := K - K^\alpha - K^\beta = F^{xs} - \sum_i \mu_i N_i^{xs} \quad (13.8)$$

ternyata tidak tergantung pada lokasi permukaan pemisah. Ini bisa dilihat oleh mencatat untuk fase massal itu $F - \sum_i \mu_i N_i = F - G = -pV$, jadi $K^\alpha = -pV^\alpha$ dan $K^\beta = -pV^\beta$ kemudian

$$K^{xs} = K + p(V^\alpha + V^\beta) = K + pV \quad (13.9)$$

Dimana persamaan (13.5) telah digunakan. Sisi lain dari persamaan (13.9) tidak tergantung pada lokasi permukaan pemisah, jadi K^{xs} juga tidak bergantung pada lokasi itu dan memiliki arti fisik. Oleh karena

⁴Ini juga disebut potensi besar dan sering dilambangkan dengan Ω .

itu, kita dapat membagi dengan luas A dari permukaan pemisah untuk ditentukan energi bebas permukaan.⁵(per satuan luas antarmuka)

$$\gamma := \frac{K^{xs}}{A} = \frac{F^{xs} - \sum_i \mu_i N_i^{xs}}{A} = \frac{K + pV}{A} \quad (13.10)$$

yang akan terlepas dari pilihan lokasi permukaan pemisah untuk planar wilayah diskontinuitas.

Kami sekarang mendekati masalah yang sama dari sudut pandang yang berbeda dengan mempertimbangkan perubahan kecil yang dapat dibalik dari sistem planar yang sama dalam kontak dengan reservoir termal di suhu T , reservoir tekanan pada tekanan p , dan reservoir kimia pada potensial μ_i . Secara khusus, kami mengizinkan sistem untuk mengalami perubahan yang sangat kecil pada panjangnya tidak berubah tetapi luas penampang berubah sejumlah dA . Untuk menjelaskan pekerjaan yang dilakukan "oleh permukaan" kita menulis pekerjaan yang dapat dibalik yang dilakukan oleh sistem dalam formulir $\delta W = p dV - \sigma dA$, dimana $p dV$ adalah pekerjaan quasistatic yang biasa dilakukan oleh tekanan dan σdA adalah pekerjaan ekstra yang dilakukan pada sistem karena permukaan diskontinuitas. Kuantitas σ adalah tegangan permukaan (antarmuka), yang merupakan gaya per satuan panjang yang harus diterapkan oleh agen eksternal untuk memperluas permukaan. Jadi

$$dU = T dS - p dV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dN_i \quad (13.11)$$

Kami akan melanjutkan untuk menunjukkan bahwa $\sigma = \gamma$. Memang untuk sistem curah yang kami miliki

$$dU^\alpha = T dS^\alpha - p dV^\alpha + \sum_i \mu_i dN_i^\alpha ; \quad (13.12)$$

Kami mengurangi kedua persamaan ini dari Persamaan (13.11) untuk mendapatkan

$$dU^{xs} = T dS^{xs} + \sum_i \mu_i dN_i^{xs} + \sigma dA . \quad (13.14)$$

Persamaan (13.14) menggambarkan bahwa U^{xs} dapat dianggap sebagai fungsi dari S^{xs} , N_i^{xs} , dan A . Apalagi dengan mempertimbangkan sistem yang memiliki nilai T , μ_i , dan σ yang sama tetapi sederhana luas penampang yang berbeda, kami menyimpulkan itu

$$U^{xs}(\lambda S^{xs}, \lambda N_i^{xs}, \lambda A) = \lambda U^{xs}(S^{xs}, N_i^{xs}, A) \quad (13.15)$$

untuk λ positif apa pun. Dengan demikian menurut teorema Euler fungsi homogen derajat satu (lihat Persamaan (5.39)), kami menyimpulkan itu

$$U^{xs} = T S^{xs} + \sum_i \mu_i N_i^{xs} + \sigma A . \quad (13.16)$$

Persamaan (13.15) dapat diselesaikan untuk σ menyimpulkan

$$\sigma = \frac{U^{xs} - T S^{xs} - \sum_i \mu_i N_i^{xs}}{A} = \gamma \quad (13.17)$$

⁵ Nama energi bebas permukaan biasanya digunakan, tetapi penting untuk diingat bahwa bebas yang relevan energi adalah potensi Kramers. Untuk kasus antarmuka planar yang diperlakukan di sini, tekanannya sama kedua fase massal sehingga seseorang dapat mendefinisikan energi bebas Gibbs $G = U - TS + pV$ dan perhatikan bahwa $K + pV = G - \sum_i \mu_i N_i$. Kemudian γA dapat dianggap sebagai energi bebas Gibbs berlebih yang relatif terhadap sistem homogen. Untuk permukaan melengkung, file tekanan dalam fase massal tidak sama, jadi seseorang harus menggunakan potensi Kramers. Untuk kasus yang sangat khusus dari bahan komponen tunggal dengan permukaan pemisah dipilih menjadi permukaan ekuimolar, yang memiliki $\gamma = F_{xs} / A$ yang merupakan kelebihan permukaan energi bebas Helmholtz. Nama tegangan permukaan sangat cocok untuk γ untuk permukaan diskontinuitas antar fluida karena dapat ditunjukkan gaya per satuan panjang yang dibutuhkan untuk memperluas permukaan. Untuk padatan, ini akan menjadi keliru karena permukaan dapat dibuat tetapi juga diregangkan secara elastis.

$$dU^\beta = T dS^\beta - p dV^\beta + \sum_i \mu_i dN_i^\beta ; \quad (13.13)$$

Persamaan (13.17) bersama-sama dengan Persamaan (13.11) menunjukkan bahwa pekerjaan yang dapat dibalik terkait dengan peningkatan luas permukaan hanya γdA , di mana γ adalah kelebihan permukaan dari potensial Kramers.

13.1.2 Persamaan Adsorpsi Gibbs

Diferensiasi persamaan (13.16) dengan σ diganti dengan γ memberi

$$dU^{xs} = T dS^{xs} + S^{xs} dT + \sum_i \mu_i dN_i^{xs} + \sum_i N_i^{xs} d\mu_i + \gamma dA + A d\gamma \quad (13.18)$$

Perbandingan dengan Persamaan. (13.14), sekali lagi dengan $\sigma = \gamma$, memberika

$$A d\gamma = -S^{xs} dT - \sum_i N_i^{xs} d\mu_i . \quad (13.19)$$

Kami membagi persamaan (13.19) oleh A dan menunjukkan kelebihan entropi per satuan luas dengan $s_A := \frac{S^{xs}}{A}$ dan jumlah mol berlebih per satuan luas sebesar $\Gamma_i := \frac{N_i^{xs}}{A}$ untuk mendapatkan persamaan adsorpsi Gibbs

$$d\gamma = -s_A dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i . \quad (13.20)$$

Jika kita mendefinisikan $u_A = \frac{U^{xs}}{A}$ dan menggabungkan persamaan (13.20) dengan perbedaan γ dari persamaan (13.17), kami dapatkan

$$du_A = T ds_A + \sum_i \mu_i d\Gamma_i , \quad (13.21)$$

yang menyerupai persamaan (13.1) karena variasi khusus dianggap ada untuk A tetap dan dinding yang tidak bisa bergerak.

Persamaan (13.20) harus ditangani dengan hati-hati karena kuantitas s_A dan Γ_i bergantung pada lokasi permukaan pemisah dan oleh karena itu tidak penting secara fisik. Misalnya, seseorang mungkin

tergoda untuk mencoba menghitung s_A sebagai turunan $(\partial\gamma / \partial T)_\mu$ tetapi turunan tidak ada dalam kasus permukaan planar ini. Alasannya adalah karena set variable $T, \{\mu_i\}$ tidak independen karena masing-masing fase massal diatur oleh Gibbs-Duhem persamaan

$$s^\alpha dT - v^\alpha dp + \sum_i N_i^\alpha d\mu_i = 0;$$

$$s^\beta dT - v^\beta dp + \sum_i N_i^\beta d\mu_i = 0. \quad (13.22)$$

$$(13.23)$$

Memperkenalkan kepadatan entropi s_V dan konsentrasi $c_i = N_i/V$ untuk bulk α dan β dan lalu hilangkan dp yang diberikan

$$(s_V^\alpha - s_V^\beta) dT + \sum_{i=1}^{\kappa} (c_i^\alpha - c_i^\beta) d\mu_i = 0. \quad (13.24)$$

Oleh karena itu, hanya κ dari $\kappa + 1$ variabel $T, \{\mu_i\}$ yang tidak bergantung. Eliminasi salah satu variabel-variabel ini memungkinkan $d\gamma$ untuk diekspresikan dalam variabel-variabel independen, dan kemudian turunan yang sesuai memiliki arti fisik.

Contoh Soal 13.1. Untuk kasus komponen tunggal, evaluasi $d\gamma / dT$ dan tafsirkan hasilnya secara fisik.

Solusi 13.1. Persamaan (13.20) menjadi

$$d\gamma = -s_A dT - \Gamma^{xs} d\mu \quad (13.25)$$

dan persamaan (13.24) menghasilkan

$$d\mu = -\frac{(s_V^\alpha - s_V^\beta)}{(c^\alpha - c^\beta)} dT. \quad (13.26)$$

Eliminasi $d\mu$ dari persamaan (13.25) memberi

$$d\gamma = -\left[s_A - \Gamma^{xs} \frac{s_V^\alpha - s_V^\beta}{c^\alpha - c^\beta}\right] dT. \quad (13.27)$$

Turunan yang diperlukan $d\gamma / dT$ adalah negatif dari ekspresi dalam tanda kurung siku. Massal fase hanya dalam kesetimbangan sepanjang kurva koeksistensi, katakanlah $p = f(T)$, yang merupakan solusi dari $\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$, jadi μ hanya bergantung pada T . Kuantitas dalam tanda kurung adalah permukaan yang efektif entropi yang mengatur ketergantungan γ pada T . Oleh karena itu, entropi tidak bergantung pada pilihan permukaan pemisah. Jika seseorang mengadopsi konvensi permukaan ekuimolar, maka $\Gamma^{xs} = 0$. Dalam hal itu kasus, entropi permukaan efektif berkurang menjadi s_A , entropi permukaan ekuimolar.

Sekarang jelas bahwa kita bisa menggunakan persamaan (13.26) untuk menghilangkan dT , bukan $d\mu$ dalam persamaan (13.25). Dalam hal ini,

$$d\gamma = -\left[\Gamma^{xs} - s_A \frac{c^\alpha - c^\beta}{s_V^\alpha - s_V^\beta}\right] d\mu. \quad (13.28)$$

Sekarang μ adalah satu-satunya variabel independen dan kuantitas dalam tanda kurung adalah permukaan yang efektif adsorpsi, yang memiliki signifikansi fisik yang tidak bergantung pada pilihan permukaan pemisah.

Dalam kasus umum, kita bisa menyelesaikan persamaan (13.24) untuk $d\mu_1$ dan kemudian substitusikan ke persamaan (13.20) untuk memperoleh

$$d\gamma = -\left[s_A - \Gamma_1 \frac{s_V^\alpha - s_V^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta}\right] dT - \sum_{i=2}^{\kappa} \left[\Gamma_i - \Gamma_1 \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta}\right] d\mu_i. \quad (13.29)$$

Sekarang variabel $T, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_k$ tidak bergantung, jadi seseorang dapat mengambil turunan parsial dari γ sehubungan dengan mereka dan mendapatkan kuantitas dalam tanda kurung siku, yang harus independen dari lokasi permukaan pemisah.⁶

Gibbs [3, hal. 234] membahas persamaan (13.20) dengan menempatkan permukaan pemisah menjadi permukaan ekuimolar untuk komponen 1, sehingga $\Gamma_1 = 0$. Dia kemudian menulis

⁶ Fakta bahwa mereka tidak bergantung dapat ditulis ulang dalam istilah determinan, sepe

$$s_{A(1)} = \begin{bmatrix} s_A - \Gamma_1 \frac{s_V^\alpha - s_V^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \\ \vdots \\ \Gamma_{i(1)} = \begin{bmatrix} \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \end{bmatrix} \end{bmatrix};$$

ik jelas dari yang diberikan ekspresi, tetapi mereka 3, dalam hal ini kemerdekaan sudah jelas.

(13.30)

di mana subskrip tambahan mengingatkan kita akan pilihan itu. Dengan perbandingan turunan parsial persamaan (13.29) dan (13.30), terbukti untuk setiap permukaan pemisah itu

$$s_{A(1)} = \begin{bmatrix} s_A - \Gamma_1 \frac{s_V^\alpha - s_V^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \\ \vdots \\ \Gamma_{i(1)} = \begin{bmatrix} \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \end{bmatrix} \end{bmatrix};$$

(13.31)

$$\Gamma_{i(1)} = \begin{bmatrix} \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \end{bmatrix}.$$

(13.32)

Harus jelas pada tahap ini bahwa pilihan lain dari himpunan variabel independen κ mungkin. Kebebasan memilih ini terlihat jelas dari generalisasi yang berkembang di bagian selanjutnya.

13.1.3 Model Lapisan Cahn

Untuk antarmuka planar, Cahn [28] atau [29, hlm. 379-399] mengembangkan model lapisan yang memperlakukan wilayah antarmuka dengan ketebalan terbatas dan yang permukaannya bermakna secara fisik kuantitas dapat diwakili oleh determinan yang secara nyata tidak berubah sehubungan dengan dengan ketebalan dan lokasi lapisan. Lapisan dalam teori Cahn bisa digunakan menjadi lapisan yang kita sebut L di Bagian 13.1 dan digunakan oleh Gibbs (lihat Gambar 13–1). Ini hanya perlu bahwa bidang yang mengikat lapisan tersebut cukup jauh dari transisi wilayah tempat mereka berada di wilayah yang pada dasarnya homogen. Di luar lapisan, satu memiliki fase homogen α_H dan β_H seperti pada Bagian 13.1. Fase homogen ini adalah dicirikan oleh variabel intensif seragam yang sama T, p, μ_i seperti dalam teori Gibbs tetapi jumlahnya bisa berbeda karena tidak menempati seluruh volume.⁷ Lalu bisa Tentukan isi dari berbagai jumlah yang luas di lapisan dengan

$$U^L := U - U^{\alpha_H} - U^{\beta_H},$$

(13.33)

$$S^L := S - S^{\alpha_H} - S^{\beta_H},$$

(13.34)

$$N_i^L := N_i - N_i^{\alpha_H} - N_i^{\beta_H},$$

(13.35)

$$V^L := V - V^{\alpha_H} - V^{\beta_H}.$$

(13.36)

Perhatikan kesamaannya dengan Persamaan. (13.2) - (13.5) untuk kelebihan jumlah Gibbs, dengan induk pengecualian karena lapisan tersebut sekarang memiliki volume V^L yang tidak menghilang dan homogen daerah tidak bertemu. Mengikuti Cahn, kami menunjukkan jumlah luas lapisan per satuan luas dengan simbol dalam tanda kurung siku, secara eksplisit $[U] := U^L / A$, $[S] := S^L / A$, $[N_i] := N_i^L / A$, dan $[V] := V^L / A$, dengan notasi serupa untuk besaran ekstensif lainnya. Sejak $[U]$, $[S]$, $[N_i]$, dan $[V]$ bergantung pada posisi dinding yang mengikat lapisan tersebut, bukan merupakan hal mendasar kuantitas fisik.

Di sisi lain, kita tahu bahwa kuantitas $\gamma = (K + pV) / A$ tidak bergantung pada apapun pembagian sistem menjadi L, α_H , dan β_H . Selain itu, dengan substitusi Persamaan. (13,33) - (13,36) kami punya⁸

$$\gamma = \frac{U - TS - \sum_i \mu_i N_i + pV}{A} = \frac{U^L - TS^L - \sum_i \mu_i N_i^L + pV^L}{A}, \quad (13.37)$$

⁷ Ini konsisten dengan teori Cahn tetapi tidak esensial; satu sama-sama bisa memperpanjang fase seragam sampai mereka bertemu satu sama lain di permukaan pemisah, seperti dalam kasus Gibbs, tetapi kuantitas VL akan menjadi nol. Dalam teori Cahn, $[V] = V^L / A$ bergantung pada ketebalan lapisan, jadi ini bukan besaran fisik yang mendasar.

⁸Perhatikan bahwa ini adalah definisi yang sama persis dari γ seperti untuk permukaan pemisah Gibbs, Persamaan. (13.10). Pada saat kasus ini namun, $K^L = K - K^{\alpha H} - K^{\beta H} = K + p(V^{\alpha H} + V^{\beta H}) = K + pV - pV^L = A\gamma - pV^L \neq A\gamma$ karena $V^L \neq 0$.

di mana kami telah menggunakan persamaan Euler untuk fase massal:

$$U^{\alpha H} - TS^{\alpha H} + pV^{\alpha H} - \sum_i \mu_i N_i^{\alpha H} = 0; \quad (13.38)$$

$$U^{\beta H} - TS^{\beta H} + pV^{\beta H} - \sum_i \mu_i N_i^{\beta H} = 0. \quad (13.39)$$

Karena itu

$$\gamma = [U] - T[S] + p[V] - \sum_i \mu_i [N_i]. \quad (13.40)$$

Perhatikan secara khusus bahwa p yang mengalikan $[V]$ adalah tekanan fase curah. Lapisan L tidak homogen dan dalam keadaan stres non-hidrostatik.

Untuk model lapisan, juga memiliki $\gamma = \sigma$, tegangan permukaan yang memasuki Persamaan. (13.11). Kita dapat melihat ini dengan menulis persamaan (13.12) dan (13.13) untuk αH dan βH dan mengurangi keduanya persamaan (13.11) untuk mendapatkan

$$dU^L = T dS^L - p dV^L + \sum_i \mu_i dN_i^L + \sigma dA. \quad (13.41)$$

Perhatikan bahwa Persamaan. (13.14) tidak memiliki padanan dengan istilah $p dV^L$ karena Gibbs membagi permukaan tidak memiliki volume. Persamaan (13.40) dapat diintegrasikan dengan cara yang sama seperti dulu dapatkan Persamaan. (13.17) dan kemudian dibagi dengan A untuk mendapatkan

$$\sigma = \frac{U^L - TS^L + pV^L - \sum_i \mu_i N_i^L}{A} = [U] - T[S] + p[V] - \sum_i \mu_i [N_i] = \gamma. \quad (13.42)$$

Dalam Persamaan. (13.41), seseorang dapat menggunakan definisi jumlah lapisan per satuan luas dan penggunaan persamaan (13.42) untuk menghilangkan koefisien dA , menghasilkan

$$d[U] = T d[S] - p d[V] + \sum_i \mu_i d[N_i]. \quad (13.43)$$

Menggabungkan persamaan (13.43) dengan diferensial persamaan (13.40) hasil

$$d\gamma = -[S]dT + [V]dp - \sum_i [N_i]d\mu_i, \quad (13.44)$$

yang merupakan mitra untuk Persamaan. (13.20), persamaan adsorpsi Gibbs.

Seperti halnya dengan permukaan pemisah Gibbs, kuantitas $\kappa + 2 T, p, \{\mu_i, i = 1 \cdots \kappa\}$ tidak dapat divariasikan secara independen karena sebagian besar persamaan Gibbs-Duhem, Persamaan. (13.22) dan (13.23). Cahn menangani ini dengan cara yang elegan dan fleksibel dengan memecahkan Persamaan yang ditetapkan. (13.44), Persamaan. (13.22), dan Persamaan. (13.23) secara bersamaan untuk $d\gamma$ dan

perbedaan dua yang berbeda anggota dari himpunan T, p, $\{\mu_i, i = 1 \cdots \kappa\}$ yang dianggap sebagai variabel dependen. Ini menghasilkan ekspresi untuk dy dalam hal perbedaan sisa κ independen variabel himpunan. Melalui penerapan langsung aturan Cramer, hasilnya dapat dinyatakan dalam determinan bentuk⁹

⁹Persamaan (13.22) dan (13.23) ditulis dalam bentuk jumlah α homogen dan β homogen yang bertemu di permukaan pemisah Gibbs sedangkan teori lapisan Cahn berkaitan dengan fase homogen αH dan βH yang berbaring di luar lapisan. Tapi Persamaan. (13.22) dan (13.23) bersifat homogen sehingga dapat dikalikan dengan bilangan apa saja $n\alpha$ dan $n\beta$ untuk menambah atau mengurangi jumlah tiap fase. Ini akan meninggalkan rasio determinan di Persamaan. (13.45) tidak berubah karena pembilang dan penyebut akan mengandung faktor $n\alpha n\beta$ yang akan membatalkan.

$$[Z/XY] \equiv \frac{\begin{vmatrix} [Z] & [X] & [Y] \\ Z^\alpha & X^\alpha & Y^\alpha \\ Z^\beta & X^\beta & Y^\beta \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} X^\alpha & Y^\alpha \\ X^\beta & Y^\beta \end{vmatrix}}, \quad (13.45)$$

dimana X , Y , dan Z adalah anggota himpunan S , V , $\{N_i\}$ dan X dan Y adalah tidak sama. Di khusus, X dan Y adalah konjugasi ekstensif ke dua variabel intensif yang dipilih untuk bergantung. Hasilnya adalah

$$dy = -[S/XY]dT + [V/XY]dp - \sum_{i=1}^{\kappa} [N_i/XY]d\mu_i \quad (13.46)$$

di mana perbedaan dari seluruh himpunan variabel T, p, $\{\mu_i, i = 1 \cdots \kappa\}$ muncul tetapi di mana dua koefisien adalah nol karena struktur Persamaan determinan. (13.45). Misalnya, jika $X = V$ dan $Y = N_1$, seseorang melihat bahwa $[V / VN_1] = 0$ dan $[N_1 / VN_1] = 0$ karena dua kolom dalam determinan pembilangnya adalah sama. Dengan pilihan itu, file koefisien dari dp dan $d\mu_1$ putus dan tersisa satu

$$dy = -[S/VN_1]dT - \sum_{i=2}^{\kappa} [N_i/VN_1]d\mu_i. \quad (13.47)$$

Persamaan (13.47) sama dengan Persamaan. (13.29) atau Persamaan. (13.30) dari teori Gibbs, tapi di sini kita lihat dari struktur determinan Persamaan. (13.45) bahwa koefisien dari perbedaan variable independen ini tidak bergantung pada lokasi bidang yang mengikat Cahn's.

lapisan atau lokasi permukaan pemisah Gibbs. Untuk sistem satu komponen, kami bisa pilih variabel dependen menjadi p dan μ , dalam hal ini

$$dy = -[S/VN]dT, \quad (13.48)$$

jadi y hanya bergantung pada suhu, seperti pada persamaan (13.27).

Pada antarmuka uap-cair, y harus menuju nol pada suhu kritis T_c , di mana cairan dan uap menjadi tidak bisa dibedakan. Menurut persamaan empiris (lihat [22, p. 474]),

$$y(T) \approx \gamma_0(1 - T/T_c)^{11/9}, \quad (13.49)$$

dimana γ_0 adalah konstanta. Ini akan sesuai dengan entropi permukaan yang efektif,

$$[S/VN] \approx \frac{11}{9} \frac{\gamma_0}{T_c} (1 - T/T_c)^{2/9}, \quad (13.50)$$

yang hampir konstan untuk $T \ll T_c$ tetapi akhirnya menjadi nol pada $T = T_c$.

Kita dapat melihat independensi batas lapisan lebih jelas lagi dengan mencatatnya

$$\begin{vmatrix} [Z] & [X] & [Y] \\ Z^\alpha & X^\alpha & Y^\alpha \\ Z^\beta & X^\beta & Y^\beta \end{vmatrix} = \frac{1}{A} \begin{vmatrix} Z^L & X^L & Y^L \\ Z^\alpha & X^\alpha & Y^\alpha \\ Z^\beta & X^\beta & Y^\beta \end{vmatrix} = \frac{1}{A} \begin{vmatrix} Z & X & Y \\ Z^\alpha & X^\alpha & Y^\alpha \\ Z^\beta & X^\beta & Y^\beta \end{vmatrix}, \quad (13.51)$$

di mana Z, X, Y berkaitan dengan keseluruhan sistem. Langkah terakhir benar karena kita bisa menambah baris pertama berapa pun kelipatan baris kedua dan ketiga yang tidak diperlukan mengubah nilai determinan. Oleh karena itu, kami

$$[Z/XY] = \frac{1}{A} \frac{\begin{vmatrix} Z & X & Y \\ Z^\alpha & X^\alpha & Y^\alpha \\ Z^\beta & X^\beta & Y^\beta \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} X^\alpha & Y^\alpha \\ X^\beta & Y^\beta \end{vmatrix}}, \quad (13.52)$$

yang secara jelas berhubungan dengan keseluruhan sistem dan tidak ada hubungannya sama sekali dengan lokasi setiap bidang pembatas dari suatu lapisan atau permukaan pemisah. Seperti yang ditunjukkan di catatan kaki sebelumnya, ekspresi ini tidak tergantung pada jumlah yang homogen fase, yang harus menjadi kasus untuk kuantitas antarmuka yang bermakna secara fisik.

Seperti yang ditunjukkan Cahn dari struktur Persamaan. (13.45), kuantitas $[Z / XY]$ adalah perbedaan, per satuan luas, dalam jumlah Z di lapisan dan bagian yang homogen α dan β yang, jika digabungkan, akan memiliki nilai X dan Y yang sama dengan lapisannya. Di lain Dengan kata lain, jika k_α dan k_β dipilih sehingga $k_\alpha X^\alpha + k_\beta X^\beta = A [X]$ dan $k_\alpha Y^\alpha + k_\beta Y^\beta = A [Y]$, maka $[Z / XY] = [Z] - (k_\alpha Z^\alpha + k_\beta Z^\beta) / A$. Ini mengikuti dari Persamaan. (13.52) bahwa interpretasi yang sama benar jika seseorang menganggap seluruh sistem, bukan lapisan.

Teori di atas dengan mudah diperluas ke kasus sistem planar di mana banyak fase homogen dipisahkan oleh antarmuka. Misalnya, ada tiga fase α, β , dan η berada dalam kesetimbangan satu sama lain. Fase-fase ini bisa dipisahkan dua antarmuka, satu memisahkan α dari β dan yang kedua memisahkan β dari η . Di suatu tempat di fase β , tetapi sangat jauh dari kedua antarmuka, seseorang dapat menempatkan bidang imajiner yang akan membagi sistem menjadi dua bagian, yang akan kita rujuk dengan superskrip $\alpha\beta$ dan lainnya dengan superskrip $\beta\eta$. Kemudian jumlahnya

$$\gamma^{\alpha\beta} := \frac{K^{\alpha\beta} + pV^{\alpha\beta}}{A} = \frac{U^{\alpha\beta} - TS^{\alpha\beta} + pV^{\alpha\beta} - \mu_i N_i^{\alpha\beta}}{A}; \quad (13.53)$$

$$\gamma^{\beta\eta} := \frac{K^{\beta\eta} + pV^{\beta\eta}}{A} = \frac{U^{\beta\eta} - TS^{\beta\eta} + pV^{\beta\eta} - \mu_i N_i^{\beta\eta}}{A} \quad (13.54)$$

akan didefinisikan dengan baik. Baik $\gamma^{\alpha\beta}$ dan $\gamma^{\beta\eta}$ akan bergantung pada himpunan variabel intensif $T, p, \{\mu_i\}$ yang akan seragam di seluruh sistem. Tetapi selain persamaan GibbsDuhem (13.22) dan (13.23) untuk fasa massal α dan β , akan ada persamaan Persamaan Gibbs-Duhem untuk fasa η massal. Ini akan membatasi tiga dari intensif variabel untuk bergantung pada orang lain. Untuk material satu komponen, hanya ada tiga variabel, T, p, μ , jadi semuanya akan ditentukan dan tidak dapat berubah; sebuah persamaan seperti Persamaan. (13.43) akan mengarah pada kesimpulan sepele $d\gamma^{\alpha\beta} = 0$ dan $d\gamma^{\beta\eta} = 0$. Jadi kami pertimbangkan setidaknya sistem biner, dalam hal ini akan ada satu variabel bebas. Kalau begitu kita akan punya

$$d\gamma^{\alpha\beta} = -[S^{\alpha\beta}/XYZ]dT + [V^{\alpha\beta}/XYZ]dp - \sum_{i=1}^K [N_i^{\alpha\beta}/XYZ]d\mu_i; \quad (13.55)$$

$$d\gamma^{\beta\eta} = -[S^{\beta\eta}/XYZ]dT + [V^{\beta\eta}/XYZ]dp - \sum_{i=1}^K [N_i^{\beta\eta}/XYZ]d\mu_i, \quad (13.56)$$

Dimana sekarang

$$[W^{\alpha\beta}/XYZ] = \frac{1}{A} \frac{\begin{vmatrix} W^{\alpha\beta} & X^{\alpha\beta} & Y^{\alpha\beta} & Z^{\alpha\beta} \\ W^\alpha & X^\alpha & Y^\alpha & Z^\alpha \\ W^\beta & X^\beta & Y^\beta & Z^\beta \\ W^\gamma & X^\gamma & Y^\gamma & Z^\gamma \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} X^\alpha & Y^\alpha & Z^\alpha \\ X^\beta & Y^\beta & Z^\beta \\ X^\gamma & Y^\gamma & Z^\gamma \end{vmatrix}} \quad (13.57)$$

dengan ekspresi yang mirip untuk $[W^{\beta\eta} / XYZ]$. Di sini, X, Y, Z harus menjadi anggota himpunan yang berbeda $S, V, \{Ni\}$, dan W dapat menjadi anggota himpunan mana pun. Sekarang, tiga koefisien di masing-masing Persamaan. (13.55) dan (13.56) akan menjadi nol. Jadi untuk sistem biner hanya akan ada satu yang gratis variabel, katakanlah T .

Kasus khusus dari antarmuka fase tunggal dapat terjadi jika fase α dan β adalah sama tetapi dapat dibedakan dengan beberapa cara lain. Batas seperti itu dapat terjadi pada benda padat, Contohnya adalah batas butir dan batas antiphase. Meskipun kami belum membahas kasus fase padat, yang melibatkan pertimbangan regangan permukaan dan stres serta anisotropi, konsekuensi dari hanya memiliki satu persamaan Gibbs $d\gamma = -[S/X]dT + [V/X]dp - \sum_{i=1}^k [N_i/X]d\mu_i$ ulir

(13.58)

di mana X adalah anggota himpunan $S, V, \{Ni\}$. Kami mencatat itu

(13.59)

yang jelas tidak tergantung pada jumlah total fasa α .

Contoh Soal 13.2. Buktikan bahwa interpretasi Cahn tentang kuantitas $[Z / XY]$ di paragraf setelah Persamaan. (13.52) benar.

Solusi 13.2. Pertama kita pilih k_α dan k_β sehingga $k_\alpha X^\alpha + k_\beta X^\beta = X^L$ dan $k_\alpha Y^\alpha + k_\beta Y^\beta = Y^L$. Kemudian kita ganti X^L dan Y^L ke bentuk tengah Persamaan (13.51) untuk mendapatkan

(13.60)

Kami mengalikan baris kedua dengan k_α dan baris ketiga dengan k_β dan mengurangi baris yang dihasilkan baris pertama yang didapat

(13.61)

Ketika kita memasukkan hasil ini ke dalam definisi $[Z / XY]$, determinan 2x2 membatalkan dan kita ditinggalkan dengan

(13.62)

yang harus dibuktikan.

13.2 Antarmuka Lengkung dalam Fluid

Untuk menangani antarmuka melengkung dalam fluida, kami kembali ke sistem perbandingan berbasis Gibbs di permukaan pemisah. Alasan utama kami melakukan ini adalah karena area antarmuka bisa didefinisikan dengan jelas; Namun, untuk model lapisan, seseorang harus memutuskan area apa menggunakan. Salah satu sisi permukaan pemisah dalam sistem perbandingan diasumsikan terisi oleh fasa homogen α dan sisi lain oleh fasa homogen β . Seperti di kasus antarmuka planar, suhu T dan potensi kimia μ_i seragam di seluruh sistem. Ini dapat dibuat dengan mempertimbangkan lapisan yang meluas ke fase homogen, mirip dengan kasus planar, dan variasi pembelajaran yang ada tidak ada perubahan pada posisi lapisan. Kemudian seseorang memanggil persamaan (13.1) untuk mendefinisikan

T dan μ dalam lapisan tetap ini dan kemudian mengikuti prosedur yang sama seperti untuk antarmuka planar ke menetapkan keseragaman T dan μ di seluruh sistem. Berbeda dengan kasus planar antarmuka, bagaimanapun, fase homogen dapat memiliki tekanan yang berbeda, p^α dan p^β .

Sehubungan dengan permukaan pemisah, seseorang dapat menentukan jumlah yang sangat banyak berlebih dengan persamaan yang sama, Persamaan. (13.2) - (13.6), seperti dalam kasus planar. Persamaan (13.8) untuk Kramers potensial juga berlaku, tapi sekarang $K^\alpha = -p^\alpha V^\alpha$ dan $K^\beta = -p^\beta V^\beta$ jadi Persamaan. (13.9) menjadi

$$K^{xs} = K + p^\alpha + V^\alpha + p^\beta V^\beta = K + p^\alpha V + (p^\beta - p^\alpha) V^\beta \quad (13.63)$$

Dapat di definisikan

$$\gamma := \frac{K^{xs}}{A} = \frac{K + p^\alpha + V^\alpha + p^\beta V^\beta}{A} = \frac{K + p^\alpha V + (p^\beta - p^\alpha) V^\beta}{A} \quad (13.64)$$

Berbeda dengan kasus antarmuka planar, γ untuk antarmuka melengkung bergantung pada pilihan lokasi permukaan pemisah.

Kita dapat mengilustrasikan secara sederhana untuk kasus di mana fasa β adalah a bola jari-jari r dikelilingi oleh fasa α . Maka $A = 4\pi r^2$ dan $V^\beta = (4/3) \pi r^3$ jadi

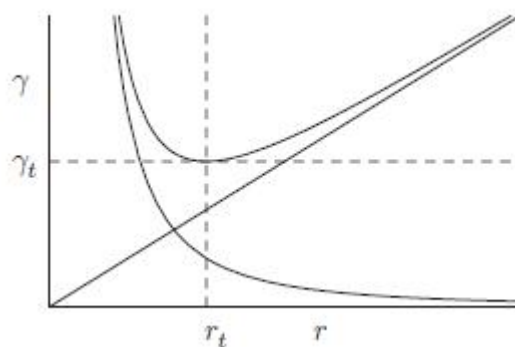
$$\gamma := \frac{K + p^\alpha V}{4\pi r^2} + \frac{(p^\beta - p^\alpha)}{3} r, \quad (13.65)$$

di mana koefisien $1 / r^2$ dan r adalah konstanta untuk sistem fisik tertentu. Gambar 13–2 menunjukkan sketsa γ sebagai fungsi dari r . Perhatikan bahwa γ memiliki nilai minimum¹⁰ γ_t di beberapa nilai r_t . Kami mengalikan Persamaan. (13.65) oleh r^2 dan mengambil variasinya sehubungan dengan r untuk suatu tetap sistem fisik, sehingga $K + p^\alpha V$ dan $p^\beta - p^\alpha$ tidak memiliki variasi dengan r . Ini menghasilkan

$$(p^\beta - p^\alpha) = \frac{2\gamma}{r} + \frac{\partial \gamma}{\partial r}. \quad (13.66)$$

Sekarang kita dapat memilih $r = r_t$ di mana $\partial \gamma / \partial r = 0$ dan $\gamma = \gamma_t$, nilai minimumnya. Kemudian Persamaan. (13.66) dikurangi menjadi

$$(p^\beta - p^\alpha) = \frac{2\gamma_t}{r_t}, \quad (13.67)$$



Gambar 13–2 Plot γ versus r menurut Persamaan. (13.65) dalam unit arbitrer (kurva atas). Kurva bawah dan garis lurus mewakili istilah individu. Minimum terjadi pada permukaan tegangan di mana $r = r_t$ dan $\gamma = \gamma_t$ dan mengarah ke Persamaan. (13.67) sebagai ganti Persamaan. (13.66).

¹⁰Dari pertimbangan stabilitas, γ harus positif. Jika tidak, sistem dapat menurunkan energi bebasnya tanpa batas dengan menciptakan luas yang tak terbatas. Untuk diskusi ekstensif tentang stabilitas, lihat Gibbs [3, hlm. 237-252]

Pilihan khusus ini disebut tegangan permukaan yang diperkenalkan oleh Gibbs mengikuti kursus penalaran lain yang kami jelaskan di bawah ini.

Sebelum melakukannya, bagaimanapun, kami menurunkan mitra ke Persamaan. (13.67) untuk gambaran yang lebih umum permukaan yang memiliki kelengkungan utama $c_1 = 1 / R_1$ dan $c_2 = 1 / R_2$, di mana R_1 dan R_2 adalah pokok jari-jari kelengkungan. Kami kembali ke Persamaan. (13.64) dan

mengidentifikasi satu set permukaan pemisah dengan sarana parameter λ . Salah satu permukaan tersebut dipilih sangat dekat dengan wilayah fisik dari diskontinuitas dan serupa terletak sehubungan dengan itu, sementara yang lain diperoleh menggeser jarak konstan $\delta\lambda$ sepanjang normals ke permukaan yang dipilih.

Jadi, A , V^β , dan γ menjadi fungsi dari λ . Persamaan Multiply. (13.64) oleh A dan mengambil variasinya dengan hormat ke λ , kami dapatkan

$$A \frac{\partial \gamma}{\partial \lambda} \delta\lambda + \gamma \delta A = (p^\beta - p^\alpha) \delta V^\beta, \quad (13.68)$$

Dimana dari geometri diferensial ¹¹

$$\delta V^\beta = A \delta\lambda; \delta A = (c_1 + c_2) A \delta\lambda, \quad (13.69)$$

Di dapat

$$(p^\beta - p^\alpha) = \gamma (c_1 + c_2) + \frac{\partial \gamma}{\partial \lambda}, \quad (13.70)$$

Jika kita memilih permukaan pemisah agar sesuai dengan permukaan umum tegangan di mana $\partial \gamma / \partial \lambda = 0$, Persamaan. (13.70) menjadi¹²

$$(p^\beta - p^\alpha) = \gamma_t \left(\frac{1}{R_{1t}} + \frac{1}{R_{2t}} \right), \quad (13.71)$$

Dalam kasus khusus permukaan bola, $R_{1t} = R_{2t} = r_t$ dan kami memulihkan Persamaan. (13.67). Persamaan dari bentuk Persamaan. (13.71) (tanpa subskrip t) diatribusikan ke Laplace dan berkaitan dengan membran dengan ketebalan nol yang memiliki properti berikut: Jika $d\tau$ adalah vektor sangat kecil apa pun dalam membran itu, membran di satu sisinya menggunakan gaya tarik per satuan panjang γ di sisi lain yang tegak lurus terhadap $d\tau$ dan tangensial ke permukaan. Persamaan (13.71) menunjukkan bahwa hubungan tersebut dihasilkan dari termodinamika pertimbangan, asalkan kami mengevaluasi kelebihan energi bebas permukaan γ di permukaan ketegangan. Seperti yang akan kita lihat di bawah, Gibbs mendapatkan persamaan yang sama sebagai pendekatan berdasarkan gagasan bahwa ketergantungan eksplisit γ pada kelengkungan permukaan pemisah dapat diabaikan untuk permukaan pemisah yang sangat dekat dengan wilayah transisi, asalkan bahwa ketebalan daerah transisi relatif kecil terhadap salah satu jari-jari utamanya kelengkungan. Dalam praktiknya, γ diukur secara eksperimental dengan mengasumsikannya sama dengan γ_t dalam Persamaan. (13.71) dan dengan asumsi bahwa jari-jari utama kelengkungan diukur oleh beberapa teknik, biasanya optik, pada dasarnya sama dengan R_{1t} dan R_{2t} .

¹¹Ini adalah kasus khusus dari rumus integral $\delta V^\beta = \int \delta\lambda dA$ dan $\delta A = \int (c_1 + c_2) \delta\lambda dA$ yang berlaku untuk sebuah pergeseran normal $\delta\lambda$ yaitu fungsi posisi di permukaan.

¹²Jumlah yang melipatgandakan γ_t dalam Persamaan. (13.71) disebut kelengkungan tema, dengan konvensi tanda bahwa jari-jari positif untuk bola fase β , atau untuk permukaan yang lebih umum jika fase β berada di sisi antarmuka yang memiliki cekung bersih.

Contoh Soal 13.3. Perkirakan kenaikan kapiler air dan penurunan kapiler merkuri dalam tabung kapiler kaca vertikal dengan diameter dalam $2r_0 = 1.0\text{mm}$ pada suhu dari 20°C . Ambil $\gamma = 0,073 \text{ J / m}^2$ untuk air dan $0,47 \text{ J / m}^2$ untuk merkuri. Asumsikan bahwa kepadatan adalah 1 g / cm^3 untuk air dan $13,55 \text{ g / cm}^3$ untuk merkuri. Lihat Gambar 13–3 untuk ilustrasi dari geometri dan sudut kontak θ tempat air bertemu dengan kaca. Untuk saat ini, asumsikan bahwa sudut kontak adalah parameter empiris; nanti di Bagian 13.3 kami memberikan beberapa dasar teoritis untuk itu. Air membasahi kaca dengan sudut kontak hampir nol derajat. Merkuri tidak basahi kaca dan memiliki sudut kontak tumpul 140° . Asumsikan itu berbentuk gas-cair antarmuka kira-kira sebagian dari bola (tidak terdistorsi oleh gravitasi) dan sistem terbuka ke atmosfer pada tekanan p_A . Juga asumsikan bahwa cairan ini ada di dalam kesetimbangan

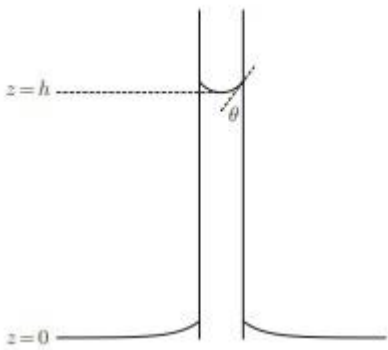
dengan uapnya tetapi laju penguapan, kelarutan udara dalam cairan dan kepadatan udara dapat diabaikan. Ambil percepatan gravitasi menjadi 9.8 m/s^2 . Apa akan menjadi hasil yang sesuai jika cairan berada di antara pelat vertikal paralel besar dipisahkan oleh jarak kecil $2x_0$?

Solusi 13.3. Dari gambar tersebut, kita melihat bahwa jari-jari kelengkungan antarmuka bola diberikan oleh $r_t = r_0 / \cos \theta$, jadi $1 / R_1 + 1 / R_2 = 2 / r_0$ untuk air dan $1 / R_1 + 1 / R_2 = 2 \cos (140^\circ) / r_0 = - 1,45 / r_0$ untuk merkuri. Untuk kedua zat tersebut, tekanan p_h dalam cairan pada ketinggian kenaikan kapiler h diberikan oleh $p_A - p_h = \rho gh = 2\gamma \cos \theta / r_0$. Di sini, ρgh disebabkan oleh tekanan hidrostatik, seperti yang dijelaskan pada Bagian 11.2. Jadi peningkatan kapiler

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r_0} = a^2 \frac{\cos \theta}{r_0} \tag{13.72}$$

dimana

$$a := \sqrt{2\gamma / \rho g} \tag{13.73}$$



Gambar 13–3 Sketsa kenaikan cairan dalam tabung kapiler diameter dalam $2r_0$. Kenaikan h didefinisikan sebagai jarak dari permukaan horizontal cairan curah ke bagian bawah meniskus. Sudut kontak θ adalah sudut antara tangen ke meniskus di dinding tabung dan tabung itu sendiri (lihat Bagian 13.3). Untuk orang bodoh sudut θ , cairan akan tertekan di bawah permukaan cairan curah.

memiliki dimensi panjang dan dikenal sebagai panjang kapiler.¹³ Pada 20°C , $a \approx 5,5 \text{ mm}$ untuk air dan $\approx 3.8\text{mm}$ untuk merkuri. Besaran a menentukan skala panjang fenomena kapiler. Untuk Contoh kenaikan kapiler baru saja diberikan, $h = (a^2 / r_0) \cos \theta$. Untuk $r_0 = 0.5\text{mm}$, $h = 3 \text{ cm}$ untuk air dan $h = - 1,4 \text{ cm}$ untuk merkuri. Untuk pelat sejajar besar yang dipisahkan oleh jarak kecil $2x_0$, satu jari-jari kelengkungan adalah tak terbatas dan yang lainnya akan menjadi $\cos \theta / x_0$ jadi $h = (1/2) (a_2 / x_0) \cos \theta$. Untuk $x_0 = r_0$, besarnya h akan menjadi setengah besar untuk pelat paralel seperti untuk tabung.

13.2.1 Koefisien Lekukan Gibbs

Gibbs [3, hal. 225] melanjutkan agak berbeda dengan mengasumsikan bahwa variasi kelebihan energi internal dari keadaan kesetimbangan diberikan oleh

$$\delta U^{xs} = T\delta S^{xs} + \mu_i\delta N_i^{xs} + \sigma \delta A + C_1\delta c_1 + C_2\delta c_2, \tag{13.74}$$

dengan C_1 dan C_2 adalah koefisien kelengkungan. Dia kemudian menggunakan identitas itu

$$C_1\delta c_1 + C_2\delta c_2 = (1/2)(C_1 + C_2)\delta(c_1 + c_2) + (1/2)(C_1 - C_2)\delta(c_1 - c_2). \tag{13.75}$$

Dengan mempertimbangkan permukaan bola (sehingga $C_1 - C_2 = 0$) dan dua pilihan yang berbeda permukaan pemisah yang pada dasarnya sejajar satu sama lain tetapi dipisahkan oleh sebuah kecil jarak, dia melanjutkan untuk menunjukkan [3, hal. 227] dimana koefisien $C_1 + C_2$ dapat dibuat ubah tanda dengan cara sedikit menggeser permukaan pemisah. Oleh karena itu, seseorang dapat memilih a

membagi permukaan sedemikian rupa sehingga $C_1 + C_2 = 0$. Dia kemudian mengemukakan bahwa karena $C_1 - C_2 = 0$ untuk planar antarmuka, tidak boleh berbeda jauh dari nol untuk antarmuka yang tidak terlalu berbeda banyak dari planaritas, seperti yang akan terjadi jika kedua jari-jari utama kelengkungan besar dibandingkan dengan ketebalan daerah yang tidak homogen. Atas dasar ini, dia mengabaikan term $(1/2) (C_1 - C_2) \delta (c_1 - c_2)$, akhirnya menghasilkan

$$\delta U^{xs} = T\delta S^{xs} + \sum_i \mu_i \delta N_i^{xs} + \sigma \delta A, \quad (13.76)$$

dimana σ sekarang bergantung pada pilihan permukaan pemisah. Asalkan keduanya jari-jari utama kelengkungan besar dibandingkan dengan ketebalan wilayah yang tidak homogen, permukaan pemisah ini akan cukup dekat dengan wilayah yang tidak homogen yang diukur secara optik dalam sebuah percobaan.

Pada dasarnya, argumen Gibbs bermuara pada berikut: Posisi permukaan pemisah dapat dipilih sedemikian rupa sehingga ketergantungan U^{xs} pada lengkungan karena lengkungan yang tidak terlalu besar bisa diabaikan. Lengkungan hanya memengaruhi U^{xs} secara tidak langsung melalui pengaruhnya di δA .

Kita dapat membandingkan pendekatan kita dengan Gibbs sebagai berikut. Kami kembali ke Persamaan. (13.74) dan mengintegrasikan pada konstanta T , μ_i , c_1 , dan c_2 , dengan hanya membuat sistem lebih besar, ¹⁴ untuk mendapatkan Persamaan Euler

$$U^{xs} = TS^{xs} + \sum_i \mu_i \delta N_i^{xs} + \sigma A. \quad (13.77)$$

Menggabungkan ini dengan persamaan Euler untuk fase homogen, kami simpulkan

$$\Sigma = \frac{U^{xs} - TS^{xs} + \sum_i \mu_i \delta N_i^{xs}}{A} = \frac{U - TS - \sum_i \mu_i \delta N_i + p^\alpha V^\alpha + p^\beta V^\beta}{A}, \quad (13.78)$$

jadi $\sigma = \gamma$ seperti yang diberikan oleh Persamaan. (13.64).

Selanjutnya, kita ambil variasi total $U = U^{xs} + U^\alpha + U^\beta$ dengan σ diganti dengan γ untuk mendapatkan

$$\delta U = T\delta S - p^\alpha \delta V^\alpha - p^\beta \delta V^\beta + \sum_i \mu_i \delta N_i + \gamma \delta A + C_1 \delta c_1 + C_2 \delta c_2. \quad (13.79)$$

Jika kita sekarang mempertimbangkan variasi pada volume eksternal konstan $V = V^\alpha + V^\beta$, konstanta S , dan konstan N_i , kondisi kesetimbangan menjadi $\delta U = 0$ jadi

$$(p^\alpha - p^\beta) \delta V^\beta + \gamma \delta A + C_1 \delta c_1 + C_2 \delta c_2 = 0. \quad (13.80)$$

Untuk pergeseran normal antarmuka sebesar $\delta \lambda$, seperti yang diperhitungkan dalam penurunan Persamaan. (13.70), kami memiliki Persamaan. (13.69) dan juga $\delta c_1 = -c_1^2 \delta \lambda$ dan $\delta c_2 = -c_2^2 \delta \lambda$. Jadi untuk sembarang $\delta \lambda$ Persamaan. (13.80) menjadi

$$(p^\beta - p^\alpha) = (c_1 + c_2) \gamma - \frac{C_1}{A} c_1^2 - \frac{C_2}{A} c_2^2. \quad (13.81)$$

Substitusi Persamaan. (13.81) ke Persamaan. (13.70) memberi

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \lambda} = -\frac{(C_1 + C_2)}{2A} (c_1^2 + c_2^2) - \frac{(C_1 + C_2)}{2A} (c_1^2 - c_2^2) \quad (13.82)$$

Dari Persamaan. (13.82) kita melihat bahwa Gibbs memilih lokasi permukaan pembagi untuk membuat $C_1 + C_2 = 0$ dan mengabaikan suku di $C_1 - C_2$ sama dengan memilih pembagian permukaan untuk memenuhi $\partial\gamma / \partial\lambda = 0$, yang mengarah ke Persamaan.(13.71).

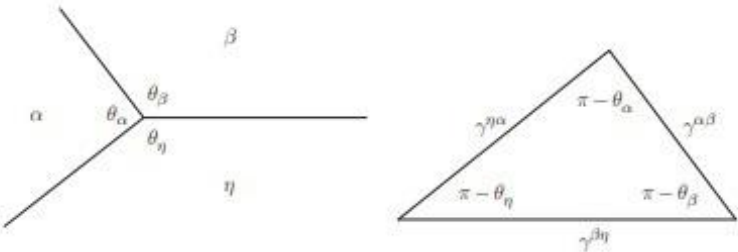
¹³Lebih tepatnya kita harus menulis $a^2 = 2\gamma / [(\rho^l - \rho^{air}) g]$ tetapi densitas pair biasanya dapat diabaikan.

¹⁴Sebagai contoh, untuk sistem yang terdiri dari permukaan bola dan sistem curah di dalam kerucut dengan puncaknya di bagian tengah bola, semua kuantitas yang luas akan sebanding dengan ukuran kerucut.

13.3 Persimpangan Antarmuka dan Sudut Kontak

Pada bagian ini kami menyelidiki secara singkat kondisi mekanis yang harus dipenuhi di persimpangan tempat beberapa fase fluida bertemu. Kita mulai dengan mempertimbangkan masalah dua dimensi dari persimpangan tiga di mana tiga fase, α , β , dan η bertemu di sepanjang garis, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 13–4. Garis di mana fase bertemu dikenal sebagai garis tiga dan adalah tegak lurus dengan bidang gambar. Tujuan kami adalah untuk menentukan sudut dihedral θ_α , θ_β , dan θ_η dimana fase ini bertemu. Dengan mempelajari variasi sederhana dari posisi persimpangan tiga, kita akan melihat bahwa tiga tegangan memenuhi hukum keseimbangan gaya sederhana dari bentuk¹⁵

$$\gamma^{\alpha\beta}\hat{\tau}^{\alpha\beta} + \gamma^{\beta\eta}\hat{\tau}^{\beta\eta} + \gamma^{\eta\alpha}\hat{\tau}^{\eta\alpha} = 0, \quad (13.83)$$



gambar —4 Tiga fasa α , β , dan η yang bertemu pada garis tiga (kiri) di mana mereka membentuk sudut dihedral θ_α , θ_β , dan θ_η . Di sebelah kanan adalah segitiga gaya yang bersesuaian dengan gaya-gaya besarnya $\gamma^{\alpha\beta}$, $\gamma^{\beta\eta}$, dan $\gamma^{\eta\alpha}$ yang berarah jauh dari persimpangan tiga, jadi jumlah vektornya adalah nol

¹⁵ Persamaan ini juga mengikuti hasil yang lebih umum dari Gibbs [3, persamaan 615, p. 281] yang menahan untuk lengkung garis kontak dan diperoleh sebagai bagian dari variasi lengkap sistem.

cara lokal

bersinggungan dengan antarmuka $\alpha\beta$ di garis persimpangan, dan menunjuk menjauh dari η tahap. Vektor satuan lainnya $\hat{\tau}^{\beta\eta}$ dan $\hat{\tau}^{\eta\alpha}$ didefinisikan serupa sehubungan dengan fasenya. Seseorang dapat menafsirkan Persamaan. (13.83) dengan memperhatikan besaran $\gamma^{\alpha\beta}\hat{\tau}^{\alpha\beta}$ menjadi gaya per satuan panjang yang bekerja pada garis tripel sepanjang antarmuka $\alpha - \beta$, dan $\gamma^{\beta\eta}\hat{\tau}^{\beta\eta}$, dan $\gamma^{\eta\alpha}\hat{\tau}^{\eta\alpha}$ juga gaya per satuan panjang yang bekerja pada garis tiga sepanjang antarmuka masing-masing. Jadi, Persamaan. (13.83) adalah kondisi untuk gaya nol yang bekerja pada garis tripel.

Ini juga berarti bahwa vektor $\gamma^{\alpha\beta}\hat{\tau}^{\alpha\beta}$, $\gamma^{\beta\eta}\hat{\tau}^{\beta\eta}$, dan $\gamma^{\eta\alpha}\hat{\tau}^{\eta\alpha}$ membentuk segitiga, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 13–4, yang sudut internalnya adalah $\pi - \theta_\alpha$, $\pi - \theta_\beta$, dan $\pi - \theta_\eta$. Segitiga ini dikenal sebagai segitiga Neumann dan sering kali digambar dalam orientasi sedemikian rupa sehingga setiap sisinya berada tegak lurus dengan antarmuka masing-masing. Hal ini dapat dilihat dengan mengambil hasil perkalian silang Persamaan. (13.83) dengan vektor satuan di sepanjang garis tiga. Dari hukum sinus, dan fakta itu $\sin(\pi - \theta) = \sin \theta$, maka itu

$$\frac{\sin \theta_\alpha}{\gamma^{\beta\eta}} = \frac{\sin \theta_\beta}{\gamma^{\eta\alpha}} = \frac{\sin \theta_\eta}{\gamma^{\alpha\beta}}. \quad (13.84)$$

Agar segitiga Neumann ada, setiap sisinya harus lebih kecil dari jumlah dari dua sisi lainnya, misalnya $\gamma^{\beta\eta} < \gamma^{\eta\alpha} + \gamma^{\alpha\beta}$. Persamaan (13.83) juga dapat digeneralisasikan ke persimpangan di mana lebih dari tiga fase bertemu, tetapi konfigurasi seperti itu mungkin tidak stabil [3, hal. 287]. Jika padatan Kristal terlibat, kita akan melihat bahwa γ adalah anisotropik jadi Persamaan. (13.83) harus diubah ke akun untuk istilah torsi.

Untuk menurunkan Persamaan. (13.83) dari prinsip variasional, kami menganggap bahwa semua antarmuka adalah disematkan pada jarak yang jauh dari garis tripel dan memvariasikan posisi garis tripel memindahkannya sejajar dengan dirinya sendiri ke arah vektor kecil. Jika $\alpha\beta$ adalah jarak pin dari antarmuka $\alpha - \beta$ ke garis tripel asli, jarak dari garis tripel yang bervariasi adalah

$$|-\ell^{\alpha\beta} \tau^{\alpha\beta} - \epsilon| = \sqrt{(\ell^{\alpha\beta})^2 - 2\epsilon \hat{\tau}^{\alpha\beta} \ell^{\alpha\beta} + \epsilon^2} = -\ell^{\alpha\beta} - \epsilon \hat{\tau}^{\alpha\beta} \quad (13.85)$$

ke urutan pertama di $\alpha\beta$. Oleh karena itu, perubahan jarak yang sesuai adalah $-\epsilon \hat{\tau}^{\alpha\beta}$. Dengan memperlakukan antarmuka lain dengan cara yang sama, kita melihat bahwa perubahan total energi per satuan panjang untuk variasi tersebut adalah

$$-\epsilon \cdot (\hat{\tau}^{\alpha\beta} \gamma^{\alpha\beta} + \hat{\tau}^{\beta\eta} \gamma^{\beta\eta} + \hat{\tau}^{\eta\alpha} \gamma^{\eta\alpha}) = 0, \quad (13.86)$$

yang telah disamakan dengan nol sebagai kondisi keseimbangan. Untuk sewenang-wenang, kuantitasnya dalam tanda kurung harus dihilangkan, menghasilkan Persamaan (13.83).

Penting untuk diketahui bahwa pengetahuan tentang sudut θ_α , θ_β , dan θ_η akan memungkinkan seseorang untuk melakukannya tentukan hanya rasio kuantitas $\gamma^{\alpha\beta}$, $\gamma^{\beta\eta}$, dan $\gamma^{\eta\alpha}$. Ini bisa dilihat dengan mencatat perkalian masing-masing energi antarmuka ini dengan beberapa bilangan positif akan menghasilkan segitiga yang serupa, tetapi berbeda ukurannya, dengan yang digambarkan pada Gambar 13–4, jadi sudut tidak akan berubah. Namun, jika rasio $\gamma^{\alpha\beta}$, $\gamma^{\beta\eta}$, dan $\gamma^{\eta\alpha}$ ditentukan, semua tiga sudut ditentukan secara unik. Hal ini dapat dilihat secara analitik dengan menerapkan hukum cosinus ke segitiga pada Gambar 13–4 untuk mendapatkan

$$\cos \theta_\alpha = \frac{(\gamma^{\beta\eta})^2 - (\gamma^{\eta\alpha})^2 - (\gamma^{\alpha\beta})^2}{\gamma^{\eta\alpha} \gamma^{\alpha\beta}} \quad (13.87)$$

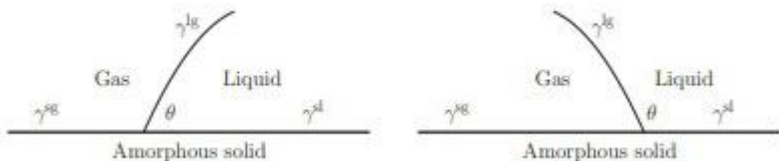
dan ekspresi serupa untuk $\cos \beta$ dan $\cos \eta$.

13.3.1 Sudut Kontak

Derivasi variasional yang mendasari keseimbangan gaya yang diwakili oleh Persamaan. (13,83) harus dimodifikasi untuk antarmuka anisotropik karena orientasi antarmuka dapat berubah secara lokal ketika posisi garis tripel bervariasi. Ini menghasilkan tambahan istilah torsi. Meskipun demikian, konsep keseimbangan gaya dapat digunakan untuk memahami sudut kontak yang dibuat oleh fluida dengan padatan amorf kaku. Gambar 13–5 menunjukkan triplepersimpangan antara cairan L dan gas g pada substrat padat s dalam kondisi yang mana kita berasumsi bahwa $\gamma^{\ell g}$, γ^{sg} , dan $\gamma^{s\ell}$ dapat didefinisikan.¹⁶ Kemudian variasi yang melibatkan sliding garis rangkap tiga di sepanjang hasil padat dalam kondisi ekuilibrium

$$\gamma^{sg} = \gamma^{\ell g} \cos \theta + \gamma^{s\ell} \gamma, \quad (13.88)$$

¹⁶Kondisi ini dapat sangat menyimpang dari kondisi ekuilibrium global yang dibahas sebelumnya. Padatan harus berperilaku seperti inert secara kimiawi, tanpa kelarutan zat cair atau gas. Itu gas dapat mengandung zat yang tidak larut dalam cairan, dan uap cairan dapat berada dalam kesetimbangan lokal di antarmuka padat-cair asalkan ada penguapan yang dapat diabaikan selama beberapa periode pengamatan. Lihat Gibbs [3, hal. 326] untuk diskusi lebih lanjut.



GAMBAR 13–5 Sudut kontak θ untuk dua fluida yang bersentuhan dengan padatan amorf kaku yang lembam. Di sebelah kiri, θ lancip dan cairan dikatakan membasahi padatan. Di sebelah kanan, θ tumpul dan cairan tidak membasahi padatan. yang dapat diselesaikan untuk menghasilkan

$$\cos \theta = \frac{\gamma^{sg}-\gamma^{st}}{\gamma^{lg}} \tag{13.89}$$

Persamaan (13.89) dikenal sebagai **persamaan Young** untuk sudut kontak θ dan mewakili a keseimbangan gaya horizontal. Nilai riil θ hanya ada jika sisi kanan memiliki a besarnya kurang dari atau sama dengan satu, yang lain $|\gamma^{sg}-\gamma^{st}| \leq \gamma^{lg}$. Jika θ ada dan $\gamma^{sg}-\gamma^{st} > 0$, $\theta \leq \pi/2$ dan zat cair dikatakan membasahi padatan. Untuk minyak tanah di kaca, ada yang punya $\theta \approx 26^\circ$. Pembasahan total terjadi untuk $\theta = 0$, yang kira-kira terjadi pada kasus air menyala kaca bersih. Jika θ ada dan $\gamma^{sg}-\gamma^{st} > 0$, $\theta > \pi/2$ dan zat cair tidak membasahi padatan. Untuk merkuri pada kaca, satu memiliki $\theta \approx 140^\circ$. Selama padatan tetap kaku dan lembam, tidak variasi vertikal dari garis kontak dimungkinkan, meskipun secara umum dianggap bahwa solid memberikan gaya adhesi yang sama dengan $\gamma^{lg} \sin \theta$ untuk mencegah antarmuka lg menarik jauh.

Meskipun persamaan Young membantu kita memahami asal mula sudut kontak, itu derivasi karena kurangnya ketelitian. Selain itu, sudut kontak yang diukur secara eksperimental sulit untuk mereproduksi dan dapat bergantung secara sensitif pada kotoran serta permukaan kondisi padat. Meskipun demikian, penggunaan sudut kontak yang diukur secara empiris dapat memungkinkan seseorang untuk memodelkan bentuk cairan dalam situasi praktis yang penting.

13.4 Bentuk Permukaan Cair dalam Gravitasi

Bentuk permukaan cairan dalam medan gravitasi yang seragam memberikan lebih banyak wawasan mengenai peran tegangan permukaan serta metode pengukuran tegangan permukaan secara eksperimental. Kami akan mengeksplorasi bentuk permukaan untuk beberapa masalah dua dimensi dan untuk beberapa masalah tiga dimensi dengan simetri aksial.

Dalam semua kasus kami berasumsi bahwa Persamaan. (13.71) berlaku dan jatuhkan subskrip t dengan memahami bahwa, secara tegas, kita berurusan dengan permukaan ketegangan. Untuk sebuah Sistem koordinat kartesius dengan sumbu z antiparalel terhadap gravitasi, kami merepresentasikan cairan- antarmuka gas dengan fungsi $z = z(x,y)$, dalam hal ini geometri diferensial (lihat Bagian C.4 dari Lampiran C untuk derivasi) mengarah ke kelengkungan total.1

$$\mathcal{K} \equiv \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = -\frac{\left[z_{xx}\left(1+z_y^2\right)-2z_xz_yz_{xy}+z_{yy}\left(1+z_x^2\right)\right]}{\left(1+z_x^2+z_y^2\right)^{3/2}} \tag{13.90}$$

dimana subskrip pada z menunjukkan diferensiasi parsial. Kami memperlakukan kasus isothermal dan tunggal komponen fluida dengan kepadatan ρg dan ρ dan mengabaikan ketergantungan γ pada tekanan

perbedaan¹⁷ $p^\ell - p^g$. Selain itu, kita memiliki $d(p^\ell - p^g) = -(p^\ell - p^g)g dz$. Diatas yang kecil jarak yang penting dalam fenomena kapiler (lihat panjang kapiler ditentukan oleh.

¹⁷Ini sama dengan menghilangkan suku $C_1\delta_{C_1} + C_2\delta_{C_2}$ dalam Persamaan. (13.74) dengan pilihan permukaan tegangan atau perkiraan yang setara.

Persamaan. (13.73)) kepadatan $p^\ell p^g$. dapat dianggap konstanta.¹⁸ Jadi, menjadi sangat baik perkiraan.

$$(p^\ell - p^g) = -(p^\ell - p^g) dz + C \quad (13.91)$$

dimana C adalah konstanta yang sama dengan nilai $(p^\ell - p^g)$ pada bidang $z = 0$. Persamaan (13.71) oleh karena itu menjadi ¹⁹.

$$\pm \frac{[z_{xx}(1+z_y^2) - 2z_{xy}z_{xy} + z_{yy}(1+z_x^2)]}{(1+z_x^2+z_y^2)^{3/2}} = -\frac{(p^\ell - p^g)gz}{\gamma} + C \quad (13.92)$$

Tanda \pm dalam Persamaan. (13.92) harus dipilih sesuai dengan konvensi tanda yang melekat dalam Persamaan. (13.71), yaitu untuk K positif bersih, fluida dengan tekanan lebih besar berada disisi antarmuka dengan cekungan lebih besar. Selain itu, z bisa menjadi positif atau negatif atau bahkan mengubah masuk ke domain yang diinginkan. Satu dapat memperlakukan bentuk cairan berada di atas gas atau di bawah gas. Dalam banyak kasus, z (x, y) akan menjadi fungsi bernilai ganda dari x dan y jadi orang harus berhati-hati untuk memperlakukan setiap bagian permukaan secara terpisah. Eksplisit pilihan tanda yang benar sebaiknya diserahkan kepada contoh.

13.4.1 contoh dalam dua dimensi

Untuk soal dua dimensi, hanya ada satu jari-jari kelengkungan terbatas dan Persamaan. (13,92) dapat disederhanakan menjadi formulir

$$\frac{z_{xx}}{(1+z_x^2)^{3/2}} = \frac{2}{a^2} z \quad (13.93)$$

dimana $a^2 = \frac{2\gamma}{[(p^\ell - p^g)g]}$ Dalam Persamaan. (13.93), tanda istilah kelengkungan telah dipilih sehingga untuk $z > 0$ seseorang harus memiliki $z_{xx} > 0$, yang akan menjadi kasus gas pada dasarnya tekanan konstan p^g di sisi cekung atas dari antarmuka dengan cairan di bagian bawah sisi yang tekanan $p^\ell \leq p^g$ menurun dengan meningkatnya z. Atau bisa juga $z < 0$ dan $z_{xx} < 0$, yang akan menjadi kasus untuk gas pada tekanan konstan p^g pada sisi cembung atas dari antarmuka dengan cairan di sisi bawah yang tekanannya $p^\ell \geq p^g$ meningkat dengan penurunan z. Kami mengganti $p = z_x$ dan mencatat bahwa $z_{xx} = p dp/dz$ untuk mendapatkan.

$$\frac{p dp}{(1+p^2)^{3/2}} = \frac{2}{a^2} z, \quad (13.94)$$

yang dapat diintegrasikan untuk menghasilkan.

$$-\frac{p dp}{(1+p^2)^{1/2}} = \frac{z^2}{a^2} - 1; z^2 \leq a^2, \quad (13.95)$$

¹⁸ Untuk cairan, kompresibilitasnya sangat kecil. Untuk gas ideal, $\rho \propto \exp(-mgz/k_B T)$ dan $k_B T / mg$ adalah ordo besarnya 10 m. Biasanya $p^\ell \gg p^g$ sehingga kita bisa mengabaikan p^g tetapi kita mempertahankannya dalam rumus yang masih akan menjadi valid jika gas diganti dengan cairan yang hampir tidak dapat dimampatkan.

¹⁹ Dalam medan gravitasi, γ dapat bergantung secara eksplisit pada z (lihat Persamaan (613-614) dari Gibbs [3, p. 281]) tetapi ketergantungan yang lemah ini biasanya dapat diabaikan.

Contoh soal 13.4

Hitung tinggi z_{\max} dari meniskus pada garis kontak untuk a piring kaca besar dibentamkan secara vertikal dalam genangan cairan dengan kepadatan ρ untuk sudut kontak $0 \leq \theta \leq \pi/2$. Situasi ini digambarkan pada Gambar 13-6 (kotak pelat vertikal). Hitung depresinya

jika $\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \pi$,

Solusi 13.4

Karena pelatnya besar, kami mengabaikan efek akhir dan memperlakukan masalahnya sebagai dua dimensi. Pertama kita perlakukan kasus $0 \leq \theta \leq \pi/2$. Pada garis kontak dengan kaca, $p = \cot \theta \geq 0$ jadi $(1 + p^2)^{-\frac{1}{2}} = \sin \theta \geq 0$ Jadi, Persamaan. (13.95) hasil

$$z_{\max} = a\sqrt{1 - \sin \theta} = \sqrt{\frac{2\gamma}{(p^{\ell} - p^g)g}}\sqrt{1 - \sin \theta}, \tag{13.96}$$

Untuk $\frac{\pi}{2} \leq \theta, p = \cot \theta \leq 0$ pada garis kontak. Untuk sudut kontak ini, $\sin \theta \geq 0$ tetapi $\cos \theta \leq 0$. Persamaan (13.95) masih berlaku dan dapat diselesaikan untuk z^2 tetapi sekarang kita harus mengambil akar kuadrat negatif untuk diperoleh

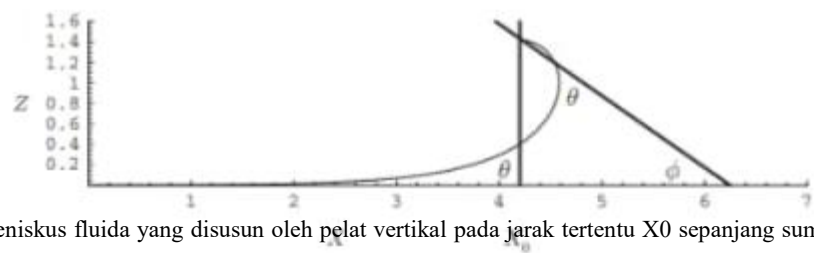
$$z_{\min} = -a\sqrt{1 - \sin \theta} = -\sqrt{\frac{2\gamma}{(p^{\ell} - p^g)g}}\sqrt{1 - \sin \theta}, \tag{13.97}$$

Untuk nilai $\sin \theta$ yang sama, bentuk antarmuka untuk sudut kontak lancip dan tumpul adalah cermin gambar satu sama lain di bidang $z = 0$.

Sayangnya, Persamaan sisi kanan. (13.95) mengubah tanda pada $z = a$ jadi tidak bisa tahan untuk $z^2 > a^2$ dan $z^2 < a^2$. Ini bisa ditangani dengan memasukkan sudut ψ di mana $\sin \psi = dz / ds$ dan $\cos \psi = dx / ds$ dimana s adalah panjang busur. Kemudian Persamaan. (13.93) mengambil formulir

$$\frac{d\psi}{ds} = \frac{2}{a^2}Z, \tag{13.98}$$

Dalam representasi parametrik ini, ψ akan terus meningkat jika z dan s meningkat, begitu juga dengan kelengkungan $d\psi / ds$ akan tetap positif saat z meningkat dari nol, atau tetap negatif saat z menurun dari nol. Sekarang kita dapat menskalakan semua panjang dengan a dengan mendefinisikan $X = x / a, Z = z / a$, dan $S = s / a$ untuk mendapatkan himpunan persamaan parametrik berikut.



Gambar 13.6 Bentuk meniskus fluida yang disusun oleh pelat vertikal pada jarak tertentu X_0 sepanjang sumbu X . Dari Tentu saja kurva aktual berhenti di X_0 di mana ia membuat sudut kontak yang sesuai θ dengan pelat. Maksimal tinggi, $X_{\max} = \sqrt{1 - \sin \theta}$, terjadi pada garis kontak. Dengan melepas pelat vertikal, kurva yang sama dapat digunakan untuk memperlakukan pelat yang membuat sudut ϕ dengan sumbu X . Jika sudut kontak tumpul, seseorang menggunakan kemiringan ke bawah kurva yang merupakan pantulan cermin $Z \rightarrow -Z$. ψ adalah sudut yang dibuat oleh garis singgung kurva dan sumbu X .

$$\frac{d\psi}{dS} = 2Z: \tag{13.99}$$

$$\frac{dX}{dS} = \cos \psi; \tag{13.100}$$

$$\frac{dZ}{dS} = \sin \psi; \tag{13.101}$$

Satu dapat mengintegrasikan Persamaan himpunan. (13,99) - (13,101) dengan memulai dari beberapa sudut kontak dimana $\cos \psi = \sin \theta, \sin \psi = \pm \cos \theta$, dan $Z = \pm (1 - \sin \theta)^{1/2}$, tetapi pendekatan yang lebih berguna adalah memulai dari nilai yang sangat kecil $Z = \epsilon$ pada $X = Z = S = 0$ dan mengintegrasikan secara numerik. Ini memberikan kurva universal yang dapat dihentikan

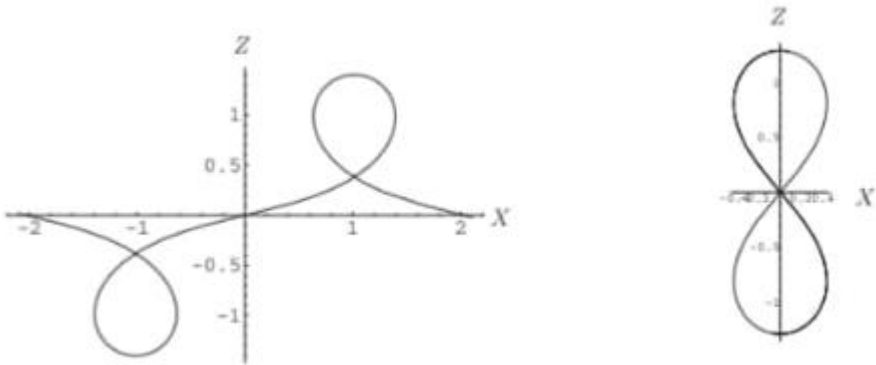
pada setiap nilai X yang sesuai dengan sudut kontak yang benar. Namun, untuk memulai, seseorang memerlukan nilai awal yang kompatibel ψ . Ini dapat diperoleh dengan menggabungkan Persamaan. (13,99) dan (13,101) untuk mendapatkan $d\psi / dZ = 2Z / \sin \psi$ yang dapat segera diintegrasikan menghasilkan $\cos \psi = 1 - z^2$. Jadi, nilai awal untuk ψ memuaskan $\cos \psi = 1 - \epsilon^2$ dan $\sin \psi = (2 - \epsilon^2)^{1/2}$. Hasil integrasi numerik ditunjukkan dalam Gambar 13–6.

Persamaan (13.96) dan (13.97) dapat digeneralisasikan untuk pelat besar yang membentuk sudut ϕ dengan permukaan fluida curah, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 13–6. Kami masih punya solusinya $Z^2 = 1 - \cos \psi$. Untuk sudut kontak akut θ , kita punya $\psi = \pi - (\phi + \theta) \geq 0$ jadi bukan Persamaan. (13.96) kita punya

$$z_{max} = a\sqrt{1 + \cos(\phi + \theta)} \tag{13.102}$$

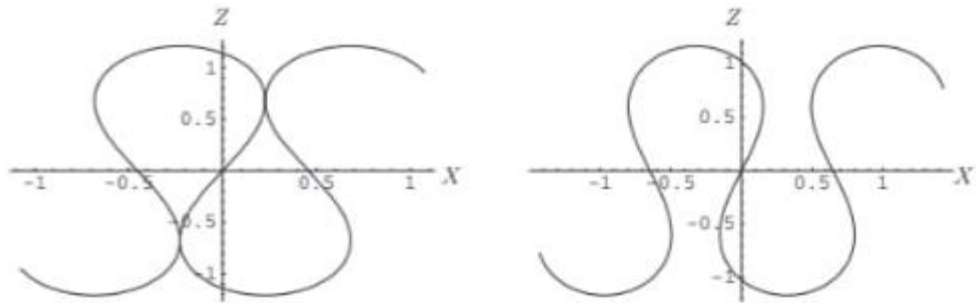
Dalam Persamaan. (13.102), nilai ϕ terbatas karena kita membutuhkan $\psi \geq 0$ yang membutuhkan $\phi \leq \pi - \theta$. Faktanya, ketika $\phi = \pi - \theta$, $z_{max} = 0$ dan antarmuka tetap datar. Batas kebalikannya adalah $\phi = 0$, yang menghasilkan $z_{max} = a\sqrt{(1 + \cos \theta)}$. Seperti yang terlihat dari Gambar 13–6, nilai ϕ sangat dekat nol sesuai dengan kasus di mana koordinat X dari perpotongan pelat dengan $Z = 0$ cenderung ke $X \rightarrow \infty$. Dengan kata lain, menggerakkan pelat menuju $\phi = 0$ “meremas” fluida diatas $z > 0$ ke arah X negatif. Untuk sudut kontak tumpul $\theta > \pi / 2$, hubungan yang sesuai pada garis kontak adalah $\psi = \pi - (\phi + \theta) \leq 0$. Jadi $z_{min} = -a\sqrt{1 + \cos(\phi + \theta')}$. Untuk $\theta = \pi - \theta$ dan $\phi \rightarrow \pi - \phi$, kita memiliki $z_{min} = -z_{max}$ dimana yang terakhir diberikan oleh Persamaan. (13.102).

Bentuk detail meniskus untuk soal dua dimensi dapat diekspresikan analitis dalam hal integral eliptik tidak lengkap tetapi solusi seperti itu tidak terlalu mencerahkan karena integral tersebut akhirnya harus dievaluasi secara numerik. Dengan ketersediaan komputer cepat dan perangkat lunak seperti NDSolve di MathematicaTM, itu adalah a masalah sederhana untuk mengintegrasikan sistem urutan pertama seperti Persamaan. (13.99) - (13.101) secara numerik lalu gunakan rutin plotting parametrik untuk menampilkan hasilnya. Sejumlah hal menarik solusi dapat diperoleh dengan memilih $\psi = \alpha$ pada titik asal $X = Z = S = 0$, di mana $0 \leq \alpha \leq \pi$. Mengingat Persamaan. (13,99), kelengkungan adalah nol pada $Z = 0$ dan perubahan tanda di sepanjang kurva itu melewati $Z = 0$, di mana kurva memiliki infleksi. Mungkin titik belok seperti itu tidak muncul pada kurva kepentingan fisik, tetapi bagian dari sisa kurva mungkin menjadi relevan. Karena persamaannya nonlinier, perilaku sebagai perubahan α sangat beragam seperti yang diilustrasikan dalam beberapa gambar berikut.



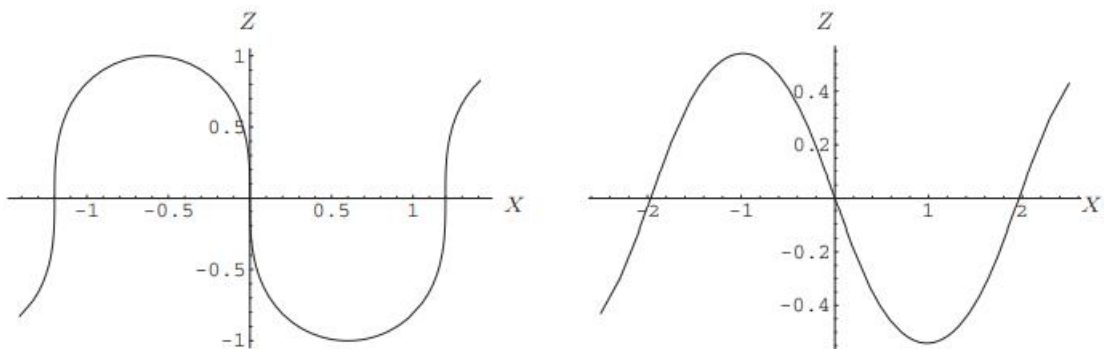
Gambar 13.7 Antarmuka dua dimensi diperoleh dengan integrasi numerik dari Persamaan sistem. (13.99) - (13.101) untuk $\alpha = 0,25$ (kiri) dan $\alpha = 0,86$ (kanan). Pada sekitar $\alpha = 0,86$, loop atas dan bawah bertemu di titik asal. Untuk keduanya nilai α , loop atas bisa mewakili gelembung dua dimensi dan loop bawah bisa mewakili dua penurunan dimensi. Salah satu dari ini dapat dipotong oleh permukaan horizontal pada sudut kontak yang sesuai. Seporsi kurva untuk $\alpha = 0,25$ dapat mewakili

antarmuka antara dua pelat vertikal, pelat kanan dibasahi (con-sudut istimewa) dan pelat kiri tidak dibasahi (sudut kontak tumpul) dan infleksi di suatu tempat di antara pelat.



Gambar 13.8 Antarmuka dua dimensi diperoleh dengan integrasi numerik dari Persamaan sistem. (13.99) - (13.101) untuk $\alpha = 1,09$ (kiri) dan $\alpha = 1,20$ (kanan). Loop yang hampir menyatu untuk $\alpha = 0,86$ terpisah. Untuk $\alpha = 1,20$, porsi kurva dapat digunakan untuk mewakili gelembung dua dimensi atau penurunan dua dimensi dengan leher. Untuk $\alpha = 1,09$, lehernya hampir hilang.

Gambar 13–7 menunjukkan beberapa hasil untuk nilai kecil dan menengah α . Alam kurva berubah sekitar $\alpha = 0,86$ di mana loop bergabung. Hanya sebagian saja kurva akan dibutuhkan untuk memenuhi kondisi pembasahan pada permukaan berbatas. Bagian atas loop bisa mewakili gelembung dua dimensi dan bagian dari loop bawah bisa mewakili a penurunan dua dimensi. Saat α meningkat, karakter larutan berubah, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 13–8. Bagian kurva bisa mewakili gelembung dua dimensi atau dua penurunan dimensi dengan leher. Kurva untuk nilai α yang lebih besar digambarkan pada Gambar 13–9. Dengan menggunakan sudut tumpul α , variabel dapat diganti untuk mendapatkan persamaan yang sama bentuk sebagai Persamaan. (13,99) - (13,101) kecuali untuk tanda minus relatif di Persamaan. (13,99). Bagian dari kurva ini bisa mewakili meniskus terbalik (cairan di atas) antara basah dan pelat vertikal yang tidak dibasahi dengan infleksi yang terjadi di antara pelat.



GAMBAR 13–9 Antarmuka dua dimensi diperoleh dengan integrasi numerik dari Persamaan sistem. (13,99) - (13,101) untuk $\alpha = \pi / 2 = 1,5708$ (kiri) dan $\alpha = 3\pi / 4 = 2,3562$ (kanan). Leher terlihat untuk $\alpha = 1,20$ menghilang pada $\alpha = \pi / 2$ di mana kurva memiliki titik belok vertikal. Untuk $\alpha = 3\pi / 4$ infleksi tidak lagi vertikal dan amplitudo menurun. Amplitudo akan turun menjadi nol pada $\alpha = \pi$. Porsi kurva yang mengandung infleksi bisa mewakili meniskus terbalik (cairan di atas) antara pelat vertikal yang dibasahi dan yang tidak dibasahi dengan terjadi infleksi di antara piring. Bagian lain yang tidak mengandung infleksi dapat mewakili gelembung dua dimensi atau tetes.

13.4.2 Contoh dalam Tiga Dimensi

Untuk antarmuka tiga dimensi, kedua kurva utama, $1/R_2$ dan $1/R_2$, harus sama diperhitungkan. Dalam kasus umum, seseorang harus kembali ke Persamaan. (13.92) yang menampilkan kesulitan yang cukup besar. Oleh karena itu kami mengeksplorasi secara singkat kasus khusus di mana ada aksial simetri tentang sumbu z . Dalam hal ini, z hanya bergantung pada $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, so

$$\frac{[z_{xx}(1+z_y^2) - 2z_xz_{xy} + z_{yy}(1+z_x^2)]}{(1+z_x^2+z_y^2)^{3/2}} = \frac{z_{rr}}{(1+z_r^2)^{3/2}} + \frac{1}{r} \frac{z_r}{(1+z_r^2)^{1/2}}. \quad (13.103)$$

Istilah individu di sisi kanan Persamaan. (13.103) adalah kelengkungan utama, file pertama kelengkungan pada bidang r, z dan yang kedua pada bidang tegak lurus Pusat kelengkungan kedua ini terletak pada sumbu z , seperti diketahui. Masalah yang terkait dengan z adalah fungsi nilai jamak di berbagai bagian permukaan dapat dikurangi dengan memasukkan sudut ψ antara garis singgung ke permukaan dan sumbu r , khususnya oleh $dr / ds = \cos \psi$ dan $dz / ds = \sin \psi$, di mana s adalah panjang busur diukur dari titik awal $r = z = 0$. Dengan representasi parametrik ini, tangan kanansisi Persamaan. (13.103) mengambil formulir

$$\frac{d\psi}{ds} + \frac{\sin \psi}{r}, \quad (13.104)$$

yang valid bahkan jika z adalah fungsi nilai jamak dari r . Untuk liontin jatuh, yaitu tetesan cairan yang tergantung dari semprit dan dikelilingi oleh gas, kami mengambil $z = 0$ di bagian bawah penurunan sehingga z positif pada antarmuka sebenarnya. Dalam Persamaan. (13.92), konstanta $C = 2 / R_0 > 0$ di mana R_0 adalah jari-jari kelengkungan saat jatuh tip, 20 jadi kami dapatkan

$$\frac{d\psi}{ds} + \frac{\sin \psi}{r} = -2 \frac{z}{a^2} + \frac{2}{R_0} \quad (13.105)$$

dengan $0 \leq \psi \leq \pi$ and $a^2 = 2\gamma / [(\rho^\ell - \rho^g)g]$. Untuk tetesan sesil, yaitu tetesan cairan yang beristirahat pada permukaan padat dan dikelilingi oleh gas, kita menganggap $z = 0$ sebagai nilai maksimum ketinggian drop, jadi z akan menjadi negatif pada antarmuka aktual dan $C = -2 / R_0 < 0$. Kemudian Persamaan. (13.92) menjadi

$$\frac{d\psi}{ds} + \frac{\sin \psi}{r} = -2 \frac{z}{a^2} - \frac{2}{R_0} \quad (13.106)$$

dengan $0 \geq \psi \geq -\pi$. Daripada bekerja dengan z negatif dan ψ di Persamaan. (13.106), seseorang bisa membuat transformasi $z \rightarrow -z$ dan $\psi \rightarrow -\psi$ lalu kalikan persamaan tersebut dengan -1 untuk mendapatkan persamaan bentuk "gelembung sesil". Kemudian seseorang dapat menggabungkan persamaan ini dengan Persamaan. (13.105) untuk mendapatkan

$$\frac{d\psi}{ds} + \frac{\sin \psi}{r} = \pm 2 \frac{z}{a^2} + \frac{2}{R_0}; \quad \begin{array}{l} - \text{ for a pendant drop} \\ + \text{ for a sessile bubble} \end{array} \quad (13.107)$$

dengan $z \geq 0$ dan $0 \leq \psi \leq \pi$.

Persamaan (13.107) merupakan persamaan diferensial nonlinier yang harus diintegrasikan secara numerik untuk menentukan bentuk tetesan yang detail. Untuk melakukan ini, kami memperkenalkan tanpa dimensi panjang variabel $R = r / R_0$, $Z = z / R_0$, dan $S = s / R_0$ untuk mendapatkan himpunan berikut persamaan parametrik:

$$\frac{d\psi}{dS} = 2 - \frac{\sin \psi}{R} \pm 2 \frac{R_0^2}{a^2} Z; \quad (13.108)$$

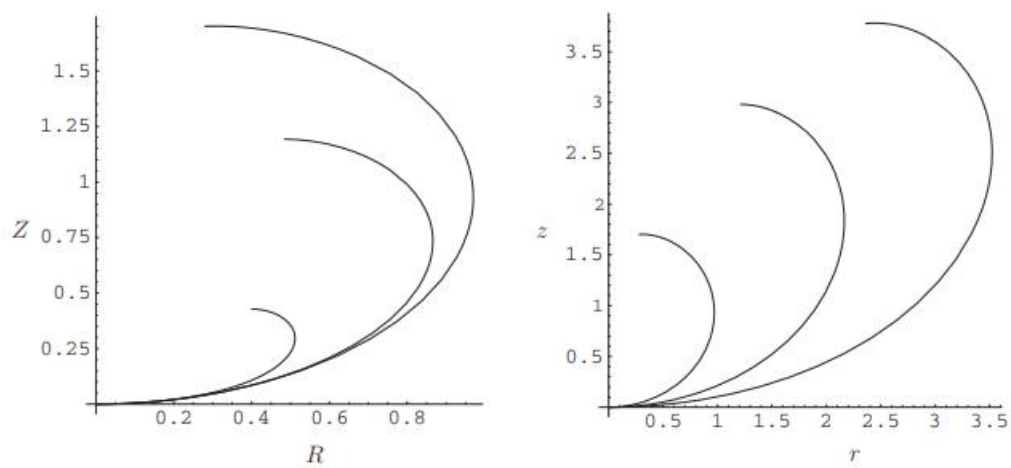
$$\frac{dR}{dS} = \cos \psi; \quad (13.109)$$

$$\frac{dZ}{dS} = \sin \psi. \quad (13.110)$$

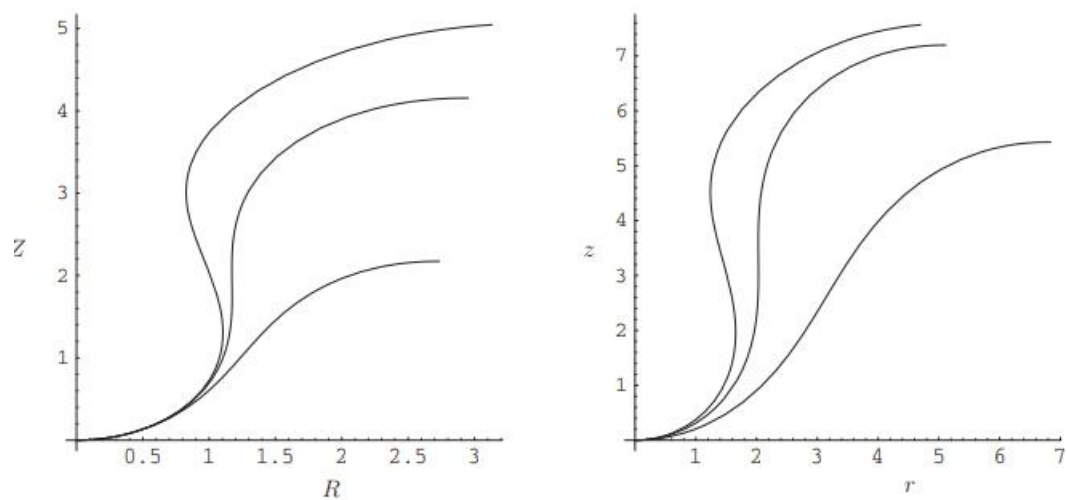
Kumpulan persamaan orde satu ini dapat diintegrasikan secara numerik dari nilai awal $\psi = 0$, $Z = S = 0$ dan nilai pembatas $(\sin \psi) / R \rightarrow 1$ sebagai $R \rightarrow 0$ untuk menghasilkan bentuk yang tergantung pada parameter bentuk R_0^2 / a^2 . Dengan menyesuaikan ke bentuk yang diukur secara eksperimental dan mengukur nilai R_0 , seseorang dapat menentukan panjang kapiler a , dan karenanya γ . Untuk penurunan

atau gelembung yang sangat kecil, $R_0^2 / a^2 \ll 1$, suku terakhir dalam Persamaan. (13.108) menjadi sangat kecil dan bentuknya menjadi hampir bulat. Untuk drop atau bubble yang sangat besar, $R_0^2 / a^2 \gg 1$ dan bentuknya akan hampir rata di ujungnya. Beberapa bentuk sesil dihitung dengan integrasi numerik Persamaan. (13.108) - (13.110) dengan tanda plus ditunjukkan pada Gambar 13-10. Tentu saja bentuk sebenarnya berhenti saat itu

Di ujung drop, istilah kedua dalam Persamaan. (13.104) tidak mudah untuk dievaluasi karena $r \rightarrow 0$ tetapi juga $\sin \psi \rightarrow 0$. Secara simetri, kedua jari-jari kelengkungan sama di ujung jatuh, sehingga kelengkungan total hanya dua kali lipat kelengkungan di bidang r, z . Atau, orang dapat melihat ini dari representasi Cartesian di sebelah kiri sisi Persamaan. (13.103).



GAMBAR 13–10 Kurva di sebelah kiri menunjukkan bentuk sesil dalam koordinat tak berdimensi R, Z diskalakan dengan jari-jari kelengkungan R_0 di ujung drop. Kurva atas adalah untuk $R_0^2 / a^2 = 0,1$ dan kurva tengah dan bawah untuk R_0 lebih besar faktor 2.5 dan 5, masing-masing. Perhatikan bahwa bentuknya menjadi kurang bulat untuk R_0 yang lebih besar. Kurva di sebelah kanan (yang terjadi dalam urutan terbalik) diskalakan ulang untuk mencerminkan jarak sebenarnya dalam satuan $a / \sqrt{10} = a / 3,16$, sekitar 1,74 mm untuk air. Orientasi yang ditampilkan adalah untuk gelembung sesil; jika dibalik, mereka mewakili penurunan sesil.



GAMBAR 13–11 Kurva di sebelah kiri menunjukkan bentuk liontin dalam koordinat tak berdimensi R, Z yang diskalakan dengan jari-jari kelengkungan R_0 di ujung drop. Kurva atas adalah untuk $R_0^2 / a^2 = 0,225$, kurva tengah untuk $R_0^2 / a^2 = 0,300$ dan bawah kurva untuk $R_0^2 / a^2 = 0,625$. Perhatikan bahwa bentuknya mengembangkan leher sekitar $R_0^2 / a^2 < 0,300$. Kurva di kanan (yang terjadi dalam urutan yang sama) diskalakan ulang untuk mencerminkan jarak sebenarnya dalam satuan $a / \sqrt{10} = a / 3,16$, sekitar 1,74 mm untuk air. Orientasi yang ditampilkan adalah untuk liontin jatuh; jika dibalik mereka mewakili gelembung liontin

mencapai beberapa permukaan pembatas. Untuk orientasi yang ditampilkan, bentuk mewakili sesil gelembung yang menempel di bagian atas beberapa wadah. Jika mereka terbalik, mereka mewakili tetesan sesil yang bertumpu pada permukaan bawah. Beberapa bentuk liontin dihitung dengan integrasi numerik Persamaan. (13.108) - (13.110) dengan tanda minus ditunjukkan pada Gambar 13-11. Dalam hal ini, nilai yang cukup kecil sekitar $R_0^2 / a^2 < 0.300$ menimbulkan bentuk tetesan dengan leher. Seperti

yang ditunjukkan, kurva berkaitan dengan tetes liontin yang tergantung dari jarum suntik; jika mereka terbalik mereka mewakili "gelembung liontin" yang dapat dihasilkan melalui jarum suntik yang menyuntikkan gas di bagian bawah cairan. Untuk pembahasan tentang banyak kemungkinan bentuk lain dari antarmuka tiga dimensi, termasuk bentuk yang tidak memotong sumbu z , yang merupakan sumbu revolusi, lihat Princen [30, Bab 1].

Interface Termodinamika Padat-Cairan

Pada bab ini, kita akan menggunakan interface padat-cairan yang merupakan wilayah diskontinuitas antara sebuah padatan amorf atau sebuah Kristal dan fluida. Ini merupakan bahasan lanjut yang membutuhkan pengetahuan tentang tensor elastisitas dan diferensial permukaan geometri. Bagi yang tidak terbiasa dengan tensor elastisitas dapat melewati bagian 14.1.1 dan 14.1.2, karena hasil yang tidak digunakan ada dalam bab ini. Aspek permukaan yang dibutuhkan dari diferensial geometri tercakup dalam Lampiran C.

Banyak bagian dari interface padat-cairan yang sama dengan interface fluida-fluida yang ada pada bab 13. Namun demikian, terdapat beberapa aspek yang sangat berbeda karena padatan cukup kaku dan dapat mendukung keadaan berubah selama periode waktu yang cukup lama. Dengan kata lain, mereka dapat berperilaku elastis, kecuali pada suhu yang sangat tinggi dimana mereka bisa merusak bentuk plastik dengan peristiwa creep. Akibatnya, sifat mekanik padatan haruslah dijelaskan dalam istilah tensor tegangan dan regangan. Selain itu, padatan Kristal bersifat anisotropik yang menghasilkan dalam anisotropik dari energy bebas antarmuka, γ . Permukaan padat bisa berubah daerahnya dengan dua cara, dengan peregangan dan dengan penambahan dibatasnya. Karena itu, mereka harus dicirikan oleh variable regangan yang tidak ada untuk fluida.

Kita mulai dengan mempertimbangkan interface padat-cairan planar, yang pada dasarnya sesuai dengan pembahasan dari interface cairan-cairan tetapi dengan komplikasi baru, termasuk fakta bahwa energy bebas interface, dapat dirujuk ke area yang diregangkan atau interface yang tidak diregangkan. Persamaan adsorpsi Gibbs yang sesuai mengandung tensor tegangan permukaan yang harus didefinisikan dengan hati-hati sehubungan dengan keadaan regangan padatan. Tensor tegangan permukaan ini bersifat anisotropik untuk Kristal. Anisotropik dari γ dibantu dengan alat bantu dari bidang vector, bidang ξ - vector, diperkenalkan oleh Gibbs yang propertinya dikembangkan oleh Hoffman dan Cahn. Anisotropi menimbulkan torsi yang timbul bila orientasi elemen permukaan berubah. Torsi ini mempengaruhi kondisi ekuilibrium di triple persimpangan dimana tempat fase bertemu. Formalisasi ξ - vector dapat diperluas ke orientasi

dimana turunan dari γ tidak ditentukan dengan baik dengan mengidentifikasi ξ dengan diameter dari sebuah bola Herring yang digunakan untuk menentukan bentuk kesetimbangan Gibbs-Wulff dari sebuah bola kristal kecil. Permukaan Kristal planar besar yang orientasi permukaannya tidak ada pada bentuk kesetimbangan dapat menurunkan energy bebas permukaannya dengan faceting. Kondisi umum untuk kesetimbangan pada permukaan lengkung Kristal, dijelaskan secara parametric, diturunkan dengan menggunakan sebuah teknik variasional. Bentuk titik kesetimbangan terbukti mirip dengan plot kutub dari ξ -vektor, dengan dipotong sesuai untuk membentuk benda cembung. Dengan menggunakan representasi aMonge dari permukaan Kristal, rumus Herring untuk keseimbangan local didiferensialkan. Yang ditunjukkan dengan energy bebas permukaan, per satuan luas bidang referensi dari mana tinggi permukaannya diukur, adalah transformasi Legendre dari bentuk ekuilibrium dan sebaliknya.

Akhirnya, kita membuat beberapa tanda tentang interface padatan-padatan

14.1. Interface Planar Padatan-Cairan

Kita sekarang menafsirkan interface planar seperti yang digambarkan pada Gambar 13-1, kecuali bahwa satu fase adalah sebuah padatan (superscript s) dan lainnya adalah fluida (superscript F). Bagian padatan terbesar diasumsikan homogen; khususnya dalam keadaan tegangan dan regangan homogen. Jika padatannya adalah Kristal, kita menafsirkan sebuah ekuilibrium terbatas dengan sedemikian rupa sehingga interface planar memiliki sebuah arah yang pasti sehubungan dengan sumbu kristalografinya. Interface seperti itu mungkin tidak menjadi stabil sehubungan dengan pemecahan menjadi bukit dan struktur lembah (terdiri dari segi) tetapi kita akan memeriksa kemungkinan ini nanti pada bagian 14.4. Untuk padatan amorf, stabilitas dari sebuah interface planar dengan faceting tidak menjadi masalah.

Ketika sebuah padatan besar berada dalam kesetimbangan pada suhu T dengan fluida terbesar melintasi sebuah elemen permukaan hipotesis dengan normal \hat{n} menunjuk dari padat ke cairan, berikut ini kondisi batas yang valid pada elemen permukaan [31-33]:

$$u_v^s - TS_v^s - \sum_i \mu_i^F \rho_i^s = -p^F \quad (14.1)$$

$$\sum_\alpha n_\beta \sigma_{\alpha\beta} = -p^F n_\beta \quad (14.2)$$

dimana u_v^s adalah densitas energi dalam dari padatan, dengan α dan β mewakili koordinat kartesian, s_v^s adalah densitas entropy dari padatan, ρ_i^s adalah densitas parsial bahan kimia komponen i dalam padatan, $\sigma_{\alpha\beta}$ adalah tensor tegangan Cauchy simetris dalam benda padat, p^F adalah tekanan dari fluida dan μ_i^F adalah potensial kimiawi komponen i dalam fluida. Persamaan (14.2) hanyalah keseimbangan gaya di elemen permukaan. Jika kita mengambil elemen permukaan tegak lurus terhadap sumbu z , menjadi $\sigma_{zz} = -p^F$, $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0$, konsisten dengan fakta bahwa fluida dalam posisi kesetimbangan tidak mendukung pemotongan. Persamaan (14.1) adalah kondisi termodinamika. Jika mobilitas komponen kimia dari padatan itu tidak dibatasi dan padatan berada dalam kesetimbangan kimiawi¹, potensial kimianya $\mu_i^s = \mu_i^F$. Jika benda padat berperilaku seperti fluida, ia akan berada dalam kondisi tekanan hidrostatik, jadi $\sigma_{\alpha\beta} = -p^s \delta_{\alpha\beta}$ dan sisi kiri persamaan (14.1), melalui persamaan eulernya, akan menjadi tekanan negative p^s . Dalam hal ini, Persamaan (14.1) dan (14.2) akan bergabung dan menjadi $p^s = p^F$. Tetapi benda padat dalam keadaan tegangan umum tidak memiliki persamaan euler yang sederhana.

Untuk padatan homogen, sisi kiri persamaan (14.1) adalah sama (posisi bebas) sehingga seseorang dapat mengalikan dengan Volume V^s dari padatan untuk mendapatkan

$$U^s - TS^s - \sum_i \mu_i^F N_i^s = -p^F V^s, \text{ pseudo-Euler, padatan silinder homogen} \quad (14.3)$$

yang menyerupai persamaan euler kecuali μ_i^F dan p^F berkaitan dengan fluida. Jika seperti itu, padatan homogeny dikelilingi oleh fluida, Persamaan (14.2) akan memaksa padatan untuk menjadi keadaan tekanan hidrostatik. Di sisi lain, untuk keseimbangan yang dibatasi padatan silindris homogeny yang hanya bersentuhan dengan fluida di interface planar tegak lurus dengan generator permukaan silindernya, Persamaan (14.3) berlaku dan padatan bisa berada dalam keadaan non-tekanan hidrostatik. Fakta bahwa persamaan (14.3) juga berlaku untuk padatan homogeny dan fluida homogeny dipisahkan oleh daerah planar actual diskontinuitas dapat dilihat dengan mempertimbangkan lapisan yang dibatasi oleh bidang imajiner yang terletak di fase homogeny di sisi berlawanan dari wilayah diskontinuitas, seperti yang dilakukan oleh interface fluida-fluida. Kemudian seseorang dapat mempelajari variasi di mana lapisan tersebut tidak berubah tetapi menerjemahkan secara utuh di kedua arah tegak lurus dengan bidang yang mengikatnya. Untuk itu, variasi perubahan fase homogeny sama seperti jika lapisan tidak ada dan digantikan oleh bidang matematika.

Disenjatai dengan Psedudo-Euler Persamaan (14.3), kita dapat mendefinisikan Potensial Pseudo-Kramers untuk system yang memiliki padatan homogen dan fluida homogen serta sebuah planar padatan-fluid Gibbs dengan membagi permukaan dengan cara persamaan

$$\begin{aligned} K^{xs} &= U - TS - \sum_i \mu_i^F N_i - (U^s - TS^s - \mu_i^F N_i^s) - (U^F - TS^F - \mu_i^F N_i^F) \\ &= U^{xs} - TS^{xs} - \sum_i \mu_i^F N_i^F = U - TS - \sum_i \mu_i^F N_i + p^F V \end{aligned} \quad (14.4)$$

dimana lambang terakhir jelas tidak tergantung pada lokasi permukaan pemisah, itu memisahkan padatan homogen dari fluida homogen. Di sini, $U^{xs} = U - U^s - U^F$, $S^{xs} = S - S^s - S^F$, dan $N_i^{xs} = N_i - N_i^s - N_i^F$ tapi $V^{xs} = V - V^s - V^F = 0$, saat fase pengumpulan bertemu di permukaan pemisah. Kemudian kita dapat menentukan potensi berlebih per satuan luas dengan membaginya dengan area yang sesuai. Mengikuti Cahn [28] atau [29, hlm.379-399], kita membedakan dua kasus, γ diperoleh dengan membagi dengan luas A dari keadaan tegangan actual dan γ_0 diperoleh dengan membagi dengan luas A_0 dari keadaan referensi padatan homogen, menurut definisi keadaan regangan nol. Secara spesifik,

$$\gamma A = \gamma_0 A_0 = U - TS - \sum_i \mu_i^F N_i + p^F V = U^{xs} - TS^{xs} - \sum_i \mu_i^F N_i^{xs}. \quad (14.5)$$

Kita juga bisa menggunakan definisi yang sama dari γ dan γ_0 untuk sebuah model lapisan, mirip dengan itu untuk kasus fluida-fluida, Persamaan (13.33)-(13.36), yang diberikan

$$\gamma A = \gamma_0 A_0 = U - TS - \sum_i \mu_i^F N_i + p^F V = U^L - TS^L - \sum_i \mu_i^F N_i^L + p^F V^L, \quad (14.6)$$

dimana fase pengumpulan hanya meluas ke bidang imajiner yang mengikat lapisan. jadi $V^L = V - V^s - V^F \neq 0$. Seperti dalam kasus fluida, sebagian besar kelebihan kuantitas dan kuantitas lapisan ini tidak memiliki arti fisik karena bergantung pada lokasi permukaan pemisah atau bidang pembatas, tetapi kombinasinya yang digunakan untuk membentuk γ atau γ_0 tidak bergantung pada lokasi ini dan memiliki arti fisik.

Kita menafsirkan model lapisan yang lebih umum terlebih dahulu dan kemudian menunjukkan sedikit modifikasi yang diperlukan untuk menafsirkan model permukaan pemisah. Kita mengadopsi sebuah persamaan untuk dU^L dari bentuk persamaan

$$dU^L = T dS^L - p^F dV^L + \sum_i \mu_i^F dN_i^L + A \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta}^L d\varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (14.7)$$

yang mirip dengan persamaan (13.41) kecuali bentuk terakhir. Bentuk terakhir ini menjelaskan peregangan dari interface yang menyertai peregangan dari padatan besar dan menggantikan γdA untuk interface fluida-fluida. Di sini, indeks kartesian α dan β mengambil nilai x dan y untuk sebuah interface tegak lurus dengan arah z, seperti diatas. Tensor 2×2 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ adalah tensor regangan simetris (Lihat Persamaan (14.7)) diukur dalam padatan homogen besar, dan $f_{\alpha\beta}^L$ adalah tensor tegangan simetris. Tensor tegangan ini harus konsisten dengan simetri padatan yang mendasarinya, anisotropic jika berbentuk Kristal dan isotropic jika amorf.

14.1.1. Persamaan Adsorpsi dalam Status Referensi

Dengan mengkombinasikan persamaan (14.7) dengan persamaan diferensial (14.6) dan mengakui bahwa $dA_0 = 0$, maka menghasilkan

$$d\gamma_0 = -\frac{S^L}{A_0} dT + \frac{V^L}{A_0} dp^F - \sum_i \frac{N_i^L}{A_0} d\mu_i^F + \frac{A}{A_0} \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta}^L d\varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (14.8)$$

yang merupakan lawan dari persamaan adsorpsi Gibbs untuk fluida, Persamaan (13.44). Serupa untuk kasus fluida, variable T , μ_i^F , p^F , dan $\varepsilon_{\alpha\beta}$, tidak bergantung karena persamaan kesetimbangan yang banyak

dari fase padat dan fluida. Dua diantaranya bisa dipilih sebagai variable bebas dan perbedaannya dinyatakan dalam perbedaan tersebut yang lain, paling elegan adalah dengan menggunakan formula determinan yang dibahas dalam istilah Cahn model lapisan fluida pada bagian 13.1.3. Untuk melakukan ini, kita membutuhkan persamaan Gibbs-Duhem untuk fluida, yaitu hanya

$$S^F dT - V^F dp^F + \sum_i N_i^F d\mu_i^F = 0 \quad (14.9)$$

tetapi juga persamaan Gibbs-Duhem yang setara untuk silinder padatan homogen dalam kesetimbangan dengan fluida itu melintasi bidang tegak lurus dengan sumbu z. Persamaan ini dapat ditulis dalam bentuk

$$S^S dT - V^S dp^F + \sum_i N_i^S d\mu_i^F - V^S \sum_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^{lat} d\varepsilon_{\alpha\beta} = 0 \quad (14.10)$$

dimana

$$\sigma_{\alpha\beta}^{lat} \equiv \sum_{\kappa\lambda} \frac{\partial \chi'_{\alpha}}{\partial \chi_{\kappa}} (\sigma_{\kappa\lambda} + p^F \delta_{\kappa\lambda}) \frac{\delta \chi'_{\beta}}{\delta \chi_{\lambda}}. \quad (14.11)$$

Bentuk terakhir dalam persamaan (14.10), dimana semua jumlah hanya di atas koordinat x dan y, ada karena untuk padatan silinder dalam keadaan tegangan homogen non-hidrostatik, gaya dibutuhkan untuk meregangkannya secara lateral berbeda dengan yang dibutuhkan untuk meregangkannya secara longitudinal. Di sini, $\sigma_{\kappa\lambda}$ adalah tensor tegangan Cauchy padatan homogen, koordinat \mathbf{x}' adalah mereka dari keadaan referensi hidrostatik, dan koordinat \mathbf{x} adalah keadaan sebenarnya. Jika padatan benda dalam keadaan tegangan hidrostatik dalam keadaan sebenarnya, $\sigma_{\kappa\lambda} = -p^F \delta_{\kappa\lambda}$ dan suku terakhir akan lenyap. Oleh karena itu, kita dapat menulis (dengan notasi yang mirip dengan persamaan (13.46).

$$d\gamma_0 = - \left[(S^L/A_0)/XY \right] dT + \left[(V^L/A_0)/XY \right] dp^F - \sum_{i=1}^K \left[(N_i^L/A_0)/XY \right] d\mu_i^F + \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta}^C d\varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (14.12)$$

dimana X dan Y adalah konjugasi ekstensif kedua variable intensif dari variable T , μ_i^F , p^F yang dipilih sebagai variable yang bergantung². Seperti halnya fluida, dua koefisien variable intensif yang bergantung akan lenyap. Disini,

$$f_{\alpha\beta}^C \equiv \frac{1}{A_0} \frac{\begin{vmatrix} A f_{\alpha\beta}^L & X^L & Y^L \\ V^S \sigma_{\alpha\beta}^{lat} & X^S & Y^S \\ 0 & X^F & Y^F \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} X^S & Y^S \\ X^F & Y^F \end{vmatrix}} \quad (14.13)$$

dan tidak bergantung pada pilihan bidang yang mengikat lapisan, meskipun demikian itu tergantung pada pilihan variable bebas. Karena itu,

$$\left(\frac{\partial \gamma_0}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right)_{A_0 \text{ dan } \varepsilon \text{ variabel intensif independen}} = f_{\alpha\beta}^C \quad (14.14)$$

Tensor 2×2 $f_{\alpha\beta}^C$ adalah tegangan permukaan yang ditentukan oleh Cahn [28] atau [29, hlm.379-399]. Saat dia menunjukkan penerapan traksi pada padatan yang besar biasanya hanya menghasilkan sebuah pergerseran variable yang kecil lainnya dan sering kali dapat diabaikan. Jika keadaan sebenarnya dari padatan bersifat hidrostatik, $\sigma_{\alpha\beta}^{lat} = 0$ dan kita memiliki yang sederhana $f_{\alpha\beta}^C = (A/A_0) f_{\alpha\beta}^L$. Jika keadaan sebenarnya dianggap sebagai keadaan regangan nol (bertepatan dengan keadaan referensi hidrostatik), maka $f_{\alpha\beta}^C = f_{\alpha\beta}^L$.

Catat bahwa persamaan (14.12) juga berlaku secara resmi untuk jumlah berlebih Gibbs dengan memahami bahwa $V^L = 0$, yang tidak membutuhkan koefisien dari dp^F untuk menjadi nol kecuali X atau Y dipilih menjadi V .

14.1.2. Persamaan Adsorpsi dalam Keadaan Sebenarnya

Kita sekarang memeriksa perkembangan ketika γ didefinisikan dengan mengacu pada luas A dari keadaan sebenarnya. Untuk model lapisan, kita menggabungkan diferensial persamaan (14.6) dengan persamaan (14.7) untuk mendapatkan

$$d\gamma = -\frac{S^L}{A}dT + \frac{V^L}{A}dp^F - \sum_i \frac{N_i^L}{A}d\mu_i^F + \sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha\beta}^L d\varepsilon_{\alpha\beta} - \gamma \frac{dA}{A}. \quad (14.15)$$

Dari relasi yang diketahui [35, hal.16] dalam teori elastisitas dengan koordinat \mathbf{x} dalam keadaan sebenarnya dan \mathbf{x}' dalam keadaan referensi, satu memiliki (dalam spasi 2 x 2)

$$\frac{dA}{A} = d \ln A = d \ln \det \left[\frac{\partial x_\alpha}{\partial x'_\beta} \right] = \sum_{\kappa\lambda} \frac{\partial x'_\lambda}{\partial x'_\beta} d \frac{\partial x_\kappa}{\partial x'_\lambda} = \sum_{\kappa\lambda\nu} \frac{\partial x'_\lambda}{\partial x_\kappa} \frac{\partial x'_\nu}{\partial x_\kappa} d\varepsilon_{\lambda\nu}, \quad (14.16)$$

dimana,

$$\varepsilon_{\lambda\nu} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial x_\rho}{\partial x'_\lambda} \frac{\partial x_\rho}{\partial x'_\nu} - \delta_{\lambda\nu} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_\nu}{\partial x'_\lambda} \frac{\partial u_\nu}{\partial x'_\nu} + \sum_\rho \frac{\partial u_\rho}{\partial x'_\lambda} \frac{\partial u_\rho}{\partial x'_\nu} \right] \quad (14.17)$$

adalah tensor regangan nonlinier penuh dan $\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{x}'$ adalah perpindahan. Jadi, dua bentuk terakhir dalam persamaan (14.15) dapat digabungkan untuk menghasilkan

$$\sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha\beta}^L d\varepsilon_{\alpha\beta} - \gamma \frac{dA}{A} = \sum_{\alpha,\beta} \left[f_{\alpha\beta}^L - \gamma \sum_\kappa \frac{\partial x'_\alpha}{\partial x_\kappa} \frac{\partial x'_\beta}{\partial x_\kappa} \right] d\varepsilon_{\alpha\beta}. \quad (14.18)$$

Kemudian untuk persamaan (14.12) adalah

$$d_\gamma = - \left[(S^L/A) / XY \right] dT + \left[(V^L/A) / XY \right] dp^F - \sum_{i=1}^K \left[(N_i^L/A) / XY \right] d\mu_i^F + \sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha\beta}^A d\varepsilon_{\alpha\beta} \quad (14.19)$$

dimana

$$f_{\alpha\beta}^A = \frac{1}{A} \frac{\begin{vmatrix} A[f_{\alpha\beta}^L - \gamma \sum_\kappa (\partial x'_\alpha / \partial x_\kappa)(\partial x'_\beta / \partial x_\kappa)] & X^L & Y^L \\ V^S \sigma_{\alpha\beta}^{lat} & X^S & Y^S \\ 0 & X^F & Y^F \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} X^S & Y^S \\ X^F & Y^F \end{vmatrix}} \quad (14.20)$$

Karena itu,

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right)_{A_0 \text{ dan } \varepsilon \text{ variabel intensif independen}} = f_{\alpha\beta}^A \quad (14.21)$$

Jika keadaan sebenarnya dari padatan dipilih menjadi hidrostatik, kita telah mencatat sebelumnya $\sigma_{\alpha\beta}^{lat} = 0$, dalam hal ini $f_{\alpha\beta}^A = f_{\alpha\beta}^L - \gamma \sum_\kappa (\partial x'_\alpha / \partial x_\kappa)(\partial x'_\beta / \partial x_\kappa)$. Kalau keadaan sebenarnya padatan bertepatan dengan keadaan referensi hidrostatik, maka sederhananya $f_{\alpha\beta}^A = f_{\alpha\beta}^L - \gamma \delta_{\alpha\beta}$.

Kembali ke kasus umum, kita dapat memperluas determinan dalam pembilangnya dari persamaan (14,20) untuk mendapatkan

$$A f_{\alpha\beta}^A = \frac{\begin{vmatrix} A f_{\alpha\beta}^L & X^L & Y^L \\ V^S \sigma_{\alpha\beta}^{lat} & X^S & Y^S \\ 0 & X^F & Y^F \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} X^S & Y^S \\ X^F & Y^F \end{vmatrix}} - A \gamma \sum_\kappa \frac{\partial x'_\alpha}{\partial x_\kappa} \frac{\partial x'_\beta}{\partial x_\kappa} \quad (14.22)$$

Kemudian perbandingan dengan persamaan (14.13) menunjukka itu

$$f_{\alpha\beta}^C = \frac{A}{A_0} \left[\gamma \sum_\kappa \frac{\partial x'_\alpha}{\partial x_\kappa} \frac{\partial x'_\beta}{\partial x_\kappa} + f_{\alpha\beta}^A \right] \quad (14.23)$$

Yang juga bisa ditulis menjadi

$$\frac{\partial \gamma_0}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{A}{A_0} \left[\gamma \sum_\kappa \frac{\partial x'_\alpha}{\partial x_\kappa} \frac{\partial x'_\beta}{\partial x_\kappa} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right] \quad (14.24)$$

Dalam hal ini keadaan sebenarnya dari padatan bertepatan dengan referensi hidrostatik, Persamaan (14.24) menjadi

$$\frac{\partial \gamma_0}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \gamma \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (14.25)$$

Jika padatan berperilaku seperti fluida, maka $\frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = 0$ dan tegangan permukaan akan menjadi isotropic dan sama dengan γ , seperti yang kita temukan sebelumnya untuk interface fluida-fluida.

Seperti yang ditunjukkan Cahn, Hubungan persamaan (14.25) dapat didasarkan pada fakta itu bahwa $\gamma_0 A_0 = \gamma A$ dan hubungan geometris dari A ke A_0 karena regangan. Kemudian dengan menggunakan $A_0 d\gamma_0 = \gamma dA + d\gamma$ dan persamaan (14.16) satu akan menghasilkan persamaan hasil nonlinier penuh (14.24). Untuk tegangan kecil, satu hanya memiliki $A/A_0 = 1 + \sum_v \varepsilon_{vv}$ maka,

$$\frac{\partial \gamma_0}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \approx \left(1 + \sum_v \varepsilon_{vv}\right) \left[\gamma (\delta_{\alpha\beta} - 2\varepsilon_{\alpha\beta}) + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right] \approx \gamma \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (14.26)$$

ke urutan terendah. Ini adalah versi linier dari persamaan (14.24) dan kebetulan sesuai dengan persamaan (14.25) untuk keadaan khusus yang dipilih dalam kasus tersebut. Maka persamaan (14.23) dan setara persamaan (14.24) selalu tepat untuk alasan geometri, bahkan dalam kasus nonlinier. Catatan, Namun turunan dari γ_0 dan dari γ ini hanya terkait dengan $f_{\alpha\beta}^L$ ketika $\sigma_{\alpha\beta}^{lat}$ adalah nol kecuali padatan yang sebenarnya adalah hidrostatik atau efek kecil dari tegangan geser pada kesetimbangan (diwujudkan oleh $V^S \sigma_{\alpha\beta}^{lat}$) dapat diabaikan.

14.2 Anisotropic dari γ

Pada bagian 14.1, kita dapat mendefinisikan kelebihan energy bebas γ untuk kesetimbangan terbatas seperti pada interface planar dari Kristal homogen dalam kesetimbangan dengan fluida yang memiliki arah yang berhubungan dengan sumbu kristalografi. Pada bagian ini, kita menafsirkan ketergantungan eksplisit γ pada orientasi interface, yang kita cirikan oleh satuannya normal vector $\hat{\mathbf{n}}$. Jadi kita menulis $\gamma(\hat{\mathbf{n}})$, dimana $\hat{\mathbf{n}}$ menunjuk dari Kristal³ menuju fluida dan dimana semua variable lain bergantung pada γ yang telah ditekan. Karena $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$, komponen $\hat{\mathbf{n}}$ tidak bergantung, jadi kita tidak dapat mengambil sebagian turunannya dengan membawa salah satu turunannya dan menahan dua konstanta lainnya. Karen itu, untuk menafsirkan turunan sudut dari $\gamma(\hat{\mathbf{n}})$ dalam sebuah cara yang tidak bergantung pada system koordinat apa pun, kita menggunakan bidang vector tambahan ξ yang diperkenalkan oleh Gibbs [3] dan yang propertinya dikembangkan secara rinci oleh Hoffman dan Cahn [36, 37].

Untuk memfasilitasi definisi ξ , kita memperkenalkan bidang vector tiga dimensi.

$$\mathbf{P} = P \hat{\mathbf{n}}, \quad (14.27)$$

dimana besar P dari \mathbf{P} bisa bervariasi. Kemudian mendefinisikan suatu fungsi

$$\bar{\gamma}(\mathbf{P}) := P \gamma(\hat{\mathbf{n}}) = P \gamma\left(\frac{\mathbf{P}}{P}\right), \quad (14.28)$$

Yang merupakan fungsi homogen dari derajat 1 dalam komponen P_α dari \mathbf{P} . Jadi, dengan cara teorema Euler dari fungsi homogen, seseorang dapat mengambil turunan parsial dari $\bar{\gamma}(\mathbf{P})$ untuk mendapatkan

$$\sum_\alpha P_\alpha \frac{\partial \bar{\gamma}(\mathbf{P})}{\partial P_\alpha} = \bar{\gamma}(\mathbf{P}) \quad (14.29)$$

Kita sekarang mendefinisikan bidang vector

$$\xi_\alpha(\hat{\mathbf{n}}) := \frac{\partial \bar{\gamma}(\mathbf{P})}{\partial P_\alpha} \quad (14.30)$$

atau secara lebih ringkas

$$\xi_\alpha(\hat{\mathbf{n}}) := \nabla p \bar{\gamma}(\mathbf{P}) = \nabla p \left[P \gamma\left(\frac{\mathbf{P}}{P}\right) \right] \quad (14.31)$$

dimana operator ∇p adalah gradient dalam ruang \mathbf{P} . Fakta bahwa ξ hanya bergantung pada $\hat{\mathbf{n}}$ karena itu adalah fungsi homogen derajat 0 dalam P_α . Kemudian dengan menggabungkan persamaan (14.29) dan (14.30) memberikan $\bar{\gamma} = \mathbf{P} \cdot \xi$ dari mana

$$\mathbf{n} \cdot \xi = \gamma(\hat{\mathbf{n}}) \quad (14.32)$$

Selain itu,

$$d\bar{\gamma} = \xi \cdot d\mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot d\xi \quad (14.33)$$

Kemudian

$$d\bar{\gamma} = \sum_{\alpha} \frac{\partial \bar{\gamma}(\mathbf{P})}{\partial P_{\alpha}} dP_{\alpha} = \xi \cdot d\mathbf{P} \quad (14.34)$$

Dengan persamaan (14.30), bentuk di sebelah kanan persamaan (14.33) harus lenyap. Jadi

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \xi = 0 \quad (14.35)$$

Dengan mengkombinasikan persamaan (14.35) dengan Turunan dari persamaan (14.32), kami menyimpulkan

$$d\gamma(\hat{\mathbf{n}}) = \xi \cdot d\hat{\mathbf{n}}. \quad (14.36)$$

Persamaan (14.32) ditambah persamaan (14.35) atau persamaan (14.36) sepenuhnya mendefinisikan bidang vector $\xi(\hat{\mathbf{n}})$ meskipun persamaan (14.31) cocok untuk penghitungan sebenarnya. Kita mengamati komponen normal ξ adalah $\gamma(\hat{\mathbf{n}})$ itu sendiri dan karena $d\hat{\mathbf{n}}$ tegak lurus dengan $\hat{\mathbf{n}}$ kita melihat bahwa komponen tangensial ξ menunjukkan bagaimana $\gamma(\hat{\mathbf{n}})$ bervariasi dengan orientasi.

Contoh Masalah 14.1. Untuk sebuah kristal yang memiliki simetri kubik

$$\gamma(\hat{\mathbf{n}}) = \gamma_0 + \gamma_4(n_x^4 + n_y^4 + n_z^4) \quad (14.37)$$

Dimana γ_0 dan γ_4 adalah konstanta, mewakili anisotropi dalam komponen $\hat{\mathbf{n}}$. Tidak ada anisotropi yang memungkinkan untuk orde kedua karena $n_x^4 + n_y^4 + n_z^4 = 1$. Hitung $\xi(\hat{\mathbf{n}})$ dan tunjukkan secara eksplisit bahwa persamaan (14.32), (14.35), dan (14.36) telah memenuhi.

Solusi 14.1. Kita mempunyai

$$\bar{\gamma}(\mathbf{P}) = \gamma_0 P + \gamma_4 \frac{(p_x^4 + p_y^4 + p_z^4)}{p^3} \quad (14.38)$$

Jadi,

$$\nabla_p \bar{\gamma}(\mathbf{P}) = \gamma_0 \frac{\mathbf{P}}{P} - 3\gamma_4 \frac{\mathbf{P}}{P} \frac{(p_x^4 + p_y^4 + p_z^4)}{p^4} + 4\gamma_4 \frac{1}{p^3} (p_x^3 \mathbf{i} + p_y^3 \mathbf{j} + p_z^3 \mathbf{k}). \quad (14.39)$$

Maka,

$$\begin{aligned} \xi(\hat{\mathbf{n}}) &= \gamma_0 \hat{\mathbf{n}} - 3\gamma_4 \hat{\mathbf{n}}(n_x^4 + n_y^4 + n_z^4) + 4\gamma_4 (n_x^3 \mathbf{i} + n_y^3 \mathbf{j} + n_z^3 \mathbf{k}) \\ &= \hat{\mathbf{n}} \gamma(\hat{\mathbf{n}}) + 4\gamma_4 [(n_x^3 \mathbf{i} + n_y^3 \mathbf{j} + n_z^3 \mathbf{k}) - \hat{\mathbf{n}}(n_x^4 + n_y^4 + n_z^4)] \end{aligned} \quad (14.40)$$

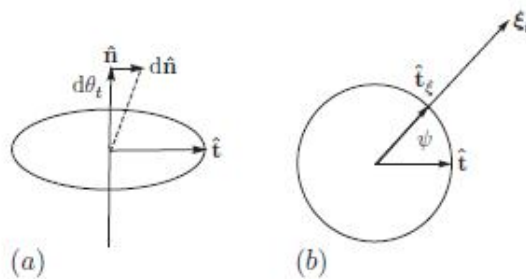
Dimana suku dengan tanda kurung siku pada baris kedua adalah bagian dari ξ yang tegak lurus dengan $\hat{\mathbf{n}}$. Maka jelas bahwa persamaan (14.32) telah memenuhi. Kita menghitung

$$d\xi = \gamma_0 d\hat{\mathbf{n}} - 3\gamma_4 \hat{\mathbf{n}}(n_x^4 + n_y^4 + n_z^4) d\hat{\mathbf{n}} - 12\gamma_4 \hat{\mathbf{n}} (n_x^3 dn_x + n_y^3 dn_y + n_z^3 dn_z) + 12\gamma_4 (n_x^2 i dn_x + n_y^2 j dn_y + n_z^2 k dn_z). \quad (14.41)$$

Saat kita menandai $\hat{\mathbf{n}}$ menjadi $d\xi$, dua suku pertama lenyap karena $\hat{\mathbf{n}}$ tegak lurus dengan $d\hat{\mathbf{n}}$ dan istilah yang tersisa membatalkan satu sama lain, jadi persamaan (14.35) terpenuhi. Tentu saja $d\hat{\mathbf{n}} = i dn_x + j dn_y + k dn_z$ maka

$$\xi \cdot d\hat{\mathbf{n}} = 4\gamma_4 (n_x^3 dn_x + n_y^3 dn_y + n_z^3 dn_z) = d\gamma \quad (14.42)$$

dan persamaan (14.36) juga terpenuhi.



GAMBAR 14-1 (a) Ilustrasi dari $d\theta_t$, Sudut antara permukaan normal $\hat{\mathbf{n}}$ dan $\mathbf{n} + d\hat{\mathbf{n}}$. Vektor satuan $\hat{\mathbf{t}}$ ada dilama arah $d\hat{\mathbf{n}}$. (b) Tampak sepanjang - $\hat{\mathbf{n}}$ yang menunjukkan hubungan $\hat{\mathbf{t}}$ dengan vector satuan $\hat{\mathbf{t}}_{\xi}$ yang terletak di sepanjang komponen tangensial ξ_t dari vector- ξ .

Misalkan $d\theta_t$ adalah sudut antara $\hat{\mathbf{n}} + d\hat{\mathbf{n}}$ dan $\hat{\mathbf{n}}$ dan $\hat{\mathbf{t}}$ adalah vector satuan yang bersinggungan dengan $d\hat{\mathbf{n}}$ karena diilustrasikan pada Gambar 14-1. Kemudian

$$d\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{t}} d\theta_t \quad (14.43)$$

dan persamaan (14.36) bisa ditulis menjadi

$$\frac{\partial \gamma(\hat{\mathbf{n}})}{\partial \theta_t} = \xi \cdot \hat{\mathbf{t}} = \xi_t \cdot \hat{\mathbf{t}} \quad (14.44)$$

dimana bagian dari ξ adalah tangensial ke permukaan adalah

$$\xi_t = \xi - \hat{\mathbf{n}}(\hat{\mathbf{n}} \cdot \xi) = \xi - \hat{\mathbf{n}}\gamma \quad (14.45)$$

Jika kita menunjukkan nilai khusus $\hat{\mathbf{t}}$ ke arah ξ_t dengan $\hat{\mathbf{t}}_\xi$ dan nilai yang sesuai dari θ_t oleh θ_ξ , maka itu

$$\xi_t = |\xi_t| \hat{\mathbf{t}}_\xi = \frac{\partial \gamma(\hat{\mathbf{n}})}{\partial \theta_\xi} \hat{\mathbf{t}}_\xi \quad (14.46)$$

Maka persamaan (14.44) bisa ditulis

$$\frac{\partial \gamma(\hat{\mathbf{n}})}{\partial \theta_t} = \frac{\partial \gamma(\hat{\mathbf{n}})}{\partial \theta_\xi} \hat{\mathbf{t}}_\xi \cdot \hat{\mathbf{t}} = \frac{\partial \gamma(\hat{\mathbf{n}})}{\partial \theta_\xi} \cos \psi \quad (14.47)$$

dimana ψ adalah sudut antara $\hat{\mathbf{t}}$ dan $\hat{\mathbf{t}}_\xi$, seperti yang diilustrasikan dalam gambar 14-1. Ini mengikuti bahwa $\partial \gamma(\hat{\mathbf{n}})/\partial \theta_\xi$ adalah nilai maksimum dari $\partial \gamma(\hat{\mathbf{n}})/\partial \theta_t$.

Pertimbangkan selanjutnya elemen planar kecil dari luas A yang memiliki $\hat{\mathbf{n}}$ normal dan tentukan $A = \hat{\mathbf{n}}A$. Energi bebasnya adalah $\gamma A = \xi \cdot A$. Pekerjaan yang harus dilakukan oleh bagian eksternal untuk mengubah luasnya dan orientasinya dengan jumlah yang sangat kecil.

$$\delta w = d(\gamma A) = d(\xi \cdot A) = \xi \cdot dA \quad (14.48)$$

karena $A \cdot d\xi = 0$. Tapi

$$\xi \cdot dA = \xi \cdot (\hat{\mathbf{n}} dA + A d\hat{\mathbf{n}}) = \xi_n \cdot \hat{\mathbf{n}} dA + A \xi_t \cdot d\hat{\mathbf{n}} \quad (14.49)$$

dimana $\xi_n = \gamma \hat{\mathbf{n}}$ dalam part ini dari ξ parallel terhadap $\hat{\mathbf{n}}$. Suku pertama

$$\xi_n \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = \gamma dA \quad (14.50)$$

adalah usaha yang diperlukan untuk mengubah area. Suku kedua

$$A \xi_t \cdot d\hat{\mathbf{n}} = A \frac{\partial \gamma(\hat{\mathbf{n}})}{\partial \theta_t} d\theta_t = A \frac{\partial \gamma(\hat{\mathbf{n}})}{\partial \theta_\xi} \cos \psi d\theta_t \quad (14.51)$$

adalah usaha yang diperlukan untuk mengubah elemen dari area. Kuantitas $\partial \gamma(\hat{\mathbf{n}})/\partial \theta_t$ diberikan oleh persamaan (14.47) adalah torsi per satuan luas dan bergantung pada sumbu rotasi $\mathbf{n} \times \hat{\mathbf{t}}_\xi$.

Gaya yang menimbulkan perubahan energy bebas ini dapat dipahami dengan mempertimbangkan kasus bidang $A = L_1 \times L_2$, dimana L_1 dan L_2 adalah dua sisi jajaran genjang, seperti yang digambarkan pada gambar 14-2. Jika L_2 diganti dengan $L_2 = L_2 + dS$, dimana dS adalah vector yang sangat kecil, seseorang dapat membentuk area planar yang diputar dan direntangkan $A' = L_1 \times L_2'$ dimana L_1 dan L_2' adalah dua sisi jajaran genjang baru. Usaha yang diperlukan untuk melakukannya adalah.

$$\delta w = d(\gamma A) = \xi \cdot dA = \xi \cdot (A' - A) = \xi \cdot L_1 \times dS = (\xi \cdot L_1) \cdot dS \quad (14.52)$$

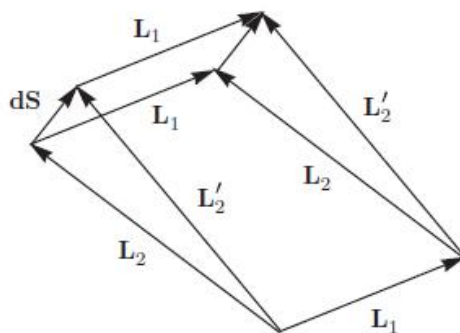
Oleh karena itu, eksternal yang diperlukan untuk menerjemahkan satu sisi jajaran genjang L_1 asli adalah $\xi \times L_1$. Misalkan $\hat{\mathbf{l}}_1$ adalah vector satuan sepanjang L_1 , maka gaya persatuan panjang perlu diterjemahkan l_1 akan menjadi

$$\sigma = \xi \times \hat{\mathbf{l}}_1 \quad (14.53)$$

Seperti yang ditunjukkan oleh Hoffman dan Cahn [36], ujung σ menelusuri elips di bidang tegak lurus terhadap ξ karena ujung $\hat{\mathbf{l}}_1$ membentuk lingkaran di bidang permukaan elemen aslinya. Hal ini dapat dilihat dengan mengambil ξ sepanjang sumbu z dan mengasumsikan bahwa bidang masuk yang $\hat{\mathbf{l}}_1$ berputar dengan sudut θ dimiringkan oleh sudut akut ϕ melalui rotasi sumbu y . Maka komponen x dari $\hat{\mathbf{l}}_1$ bisa ditulis $\cos \theta \cos \phi$, komponen y nya bisa tertulis $\sin \theta$, dan komponen z nya tidak relevan. Karena itu kami menghitung

$$\sigma = -\xi \sin \theta \hat{\mathbf{i}} + \xi \cos \theta \cos \phi \hat{\mathbf{j}} \quad (14.54)$$

yang, karena θ bervariasi selama 2π menggambarkan elips dengan sumbu utama ξ dan sumbu minor $\cos \phi$.



GAMBAR 14-2. Permukaan planar berbentuk jajaran genjang yang dibatasi oleh vector L_1 dan L_2 kemudian diputar dan diregangkan untuk membentuk jajaran genjang lain yang dibatasi oleh vector L_1 dan L_2' , dimana $L_2' = L_2 + dS$.

Kita juga dapat menguraikan σ sebagai berikut :

$$\sigma = (\xi_n + \xi_t) \times \hat{l}_1 = \gamma \hat{n} \times \hat{l}_1 + \frac{\partial \gamma(\hat{n})}{\partial \theta_\xi} \mathbf{c} \times \hat{l}_1. \quad (14.55)$$

Dengan \hat{n} dan \hat{l}_1 tegak lurus terhadap $\hat{t}_1 := \hat{n} \times \hat{l}_1$ adalah vektor satuan di bidang permukaan elemen dan tegak lurus \hat{n} dan \hat{l}_1 . Oleh karena itu, gaya per satuan panjang $\gamma \hat{n} \times \hat{l}_1 = \gamma \hat{t}_1$ memiliki besaran γ dan merupakan gaya isotropik per satuan panjang yang ditemui dalam Persamaan. (14.50) dan diperlukan untuk memperbesar area elemen. Di sisi lain, baik \hat{t}_ξ dan \hat{l}_1 terletak di bidang elemen permukaan maka $\hat{t}_\xi \times \hat{l}_1$ terletak di sepanjang $\pm \hat{n}$. Karena $\hat{l}_1 = \hat{t}_1 \times \hat{n}$, kita siap menghitungnya $\hat{t}_\xi \times \hat{l}_1 = -(\hat{t}_\xi \cdot \hat{t}_1) \hat{n}$. Oleh karena itu, gaya per satuan luas dalam Persamaan. (14.55) terkait dengan ξ_t bisa diekspresikan sebagai

$$\xi_1 \times \hat{l}_1 = \frac{\partial \gamma(\hat{n})}{\partial \theta_\xi} \hat{t}_\xi \times \hat{l}_1 = -\frac{\partial \gamma(\hat{n})}{\partial \theta_\xi} (\hat{t}_\xi \cdot \hat{t}_1) \hat{n} \quad (14.56)$$

Besarannya serupa dalam bentuk dengan torsi per satuan luas yang diberikan oleh Persamaan. (14.47). Oleh karena itu, gaya total per satuan panjang dapat ditulis dalam bentuk

$$\sigma = \gamma \hat{t}_1 - (\xi_t \times \hat{t}_1) \hat{n} = \gamma \hat{t}_1 - \frac{\partial \gamma(\hat{n})}{\partial \theta_\xi} (\hat{t}_\xi \cdot \hat{t}_1) \hat{n} \quad (14.57)$$

Perhatikan terutama bahwa \hat{t}_1 tegak lurus dengan \hat{l}_1 dan menjauh dari area tersebut. Dalam hal ini, konvensi tanda yang berlaku untuk Persamaan. (14.53) seharusnya diperhatikan dengan seksama, yaitu $\hat{l}_1 = \hat{t}_1 \times \hat{n}$ ini berlawanan dengan konvensi tanda yang digunakan untuk teori Stokes yang bersirkulasi positif pada suatu kurva dengan elemen garis dl yang membatasi area yang memiliki normal \hat{n} searah dengan aturan tangan kanan. Dengan ini, vektor satuan \hat{l}_1 ; $= \frac{dl}{dl}$ memenuhi $\hat{l} = -\hat{t}_1 \times \hat{n}$. Jadi $\hat{l}_1 = -\hat{l}$ dan persamaan (15.53) akan menjadi

$$\sigma = -\xi \times \hat{l} \quad (14.58)$$

Kami menunjukkan hal ini karena penggunaan kalkulus variasi untuk permukaan lengkung, yang kami akan mempertimbangkan nanti, menunjukkan Persamaan itu. (14.57) atau Persamaan yang setara. (14.58) berlaku secara umum, tidak hanya untuk tepi elemen planar.

Kondisi kesetimbangan di persimpangan tiga juga dipengaruhi oleh anisotropi, yang membutuhkan Persamaan. (13.83) untuk dimodifikasi. Dengan mensyaratkan bahwa tidak ada usaha yang dilakukan sekecil apapun terjemahan dari garis tiga di mana tiga fase bertemu, seseorang menyimpulkan bahwa gaya total harus nol, menghasilkan

$$\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\eta} + \sigma^{\eta\alpha} = 0 \quad (14.59)$$

Dari Persamaan. (14.57), kita melihat bahwa persamaan keseimbangan ini memperhitungkan gaya karena keduanya ketegangan dan torsi, seperti yang dibahas oleh Herring [38, hal. 157]. Dengan menggunakan Persamaan. (14.58), Persamaan. (14.59) bisa ditulis dalam bentuk

$$(\xi^{\alpha\beta} + \xi^{\beta\eta} + \xi^{\eta\alpha}) \times \hat{l}^{\alpha\beta\eta} = 0 \quad (14.60)$$

di mana normals ke permukaan harus dipilih secara konsisten untuk menunjuk dari yang pertama dinamai fase ke kedua. Di sini $\hat{l}^{\alpha\beta\eta}$ adalah vektor satuan di sepanjang garis persimpangan rangkap tiga. Jadi vektor $(\xi^{\alpha\beta} + \xi^{\beta\eta} + \xi^{\eta\alpha})$ tidak memiliki komponen yang tegak lurus dengan garis tiga. Untuk sebuah pembahasan rinci tentang persimpangan quad di mana empat fase bertemu, lihat Hoffman and Cahn [36, Persamaan. (28)].

14.3. Kurva Interface Padatan – Cairan

Untuk area yang sangat kecil dari interface cairan-padat melengkung, orang dapat mengasumsikan bahwa γ adalah kira-kira sama seperti yang akan terjadi untuk interface fluida padat planar yang memiliki hal yang sama normal \hat{n} , asalkan ketebalan daerah diskontinuitas kecil dibandingkan ke jari-jari kelengkungan lokal. Ini mirip dengan apa yang dilakukan untuk interface fluida-fluida kecuali dalam kasus ini seseorang dapat menemukan interface pada permukaan tegangan. Tidak seperti itu tegangan permukaan diidentifikasi untuk interface cairan padat melengkung, yang diasumsikan ditempatkan di dalam wilayah fisik yang terputus dengan akurasi yang memadai. Jika ketelitian lebih diperlukan, interface mungkin dapat ditempatkan di permukaan ekuimolar beberapa komponen.

Plot Kutub

$$\mathbf{r} = \hat{n} \gamma(\hat{n}) \quad (14.61)$$

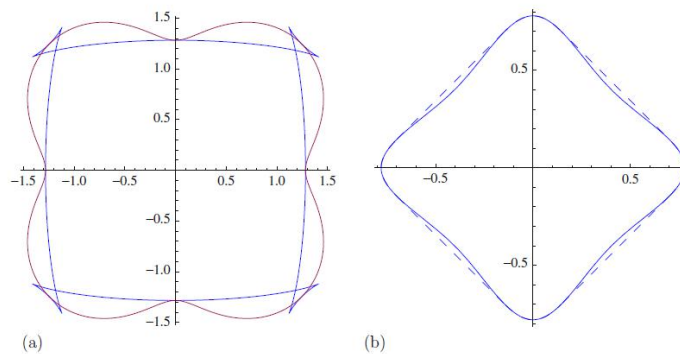
umumnya dikenal sebagai plot-gamma, atau singkatnya γ -plot. Ini memberikan representasi bergambar dari γ sebagai fungsi dari orientasi \hat{n} dan memiliki nilai positif yang unik untuk setiap \hat{n} . Dikoordinat bola, persamaannya adalah $\mathbf{r} = \gamma(\theta, \varphi)$, jadi γ adalah jarak dari asal ke γ -plot pada θ dan φ . Karena ξ

adalah fungsi dari \hat{n} kita juga bisa mendapatkan korespondensi **xi-plot** atau ξ -plot dengan mengizinkan \hat{n} untuk mengambil semua orientasi. Dalam hal ini, file

besarnya ξ dari ξ dapat menjadi fungsi nilai-ganda dari vektor satuan $\hat{N} = \frac{\xi}{\xi}$. yang menunjuk

ke arah ξ , Contoh dalam dua dimensi ditunjukkan pada Gambar 14–3. Kita harus buktikan pada Bagian 14.5 bahwa lambung cembung bagian dalam plot ξ memiliki bentuk yang sama dengan bentuk kesetimbangan kristal. Perhatikan khususnya bahwa $\xi(\hat{n})$ adalah representasi parametrik dari ξ dalam hal orientasi permukaannya normal \hat{n} . Secara khusus, ini bukanlah representasi dari ξ dalam hal orientasinya sendiri \hat{N} .

Bentuk kesetimbangan sebuah kristal, juga dikenal sebagai bentuk Gibbs-Wulff atau terkadang sederhananya bentuk Wulff, adalah bentuk yang diambil oleh kristal dengan meminimalkan total permukaannya energi bebas bergantung pada batasan volume tetap. Untuk alasan kinetik, hanya kristal kecil yang dapat mencapai bentuk ini dalam waktu yang wajar. Untuk plot γ tertentu, bentuk ini bisa dapat ditemukan melalui konstruksi berikut karena Wulff [39]. Di setiap titik $\hat{n}\gamma(\hat{n})$ dari-plot, tegakkan bidang tegak lurus ke \hat{n} dan lewati titik itu. Kemudian lambung cembung bagian dalam dari bidang Wulff tersebut adalah bentuk kesetimbangan. Ini yang disebut Wulff Teorema tersebut dinyatakan tanpa bukti oleh Wulff dalam konteks bentuk polihedral tetapi memiliki sejak dipelajari secara ekstensif dan berlaku juga untuk bentuk lengkung. Di Bagian 14.5, kita



GAMBAR 14-3 (a) ilustrasi dari sebuah plot- γ dan sebuah plot- ξ dalam dua dimensi untuk $\gamma = 1 + \sqrt{2n_x^2 + 0.08}$ dalam unit yang berubah-ubah Dalam kasus ini, function-plot bukanlah fungsi bernilai tunggal dari sudut kutubnya, tetapi memiliki "telinga" yang harus dipotong meninggalkan benda cembung yang memiliki bentuk kesetimbangan kristal dua dimensi.(b) Kebalikan dari plot- γ (kurva penuh) yang propertinya dibahas dalam Bagian 14.3.2. Garis putus-putus ditambahkan ke "cembung" (untuk membuat cembung) plot.

mendapatkan rumus analitik untuk bentuk ini dalam hal vector- ξ untuk terdiferensiasi $\gamma(\hat{n})$. Tepat di bawah ini, kami menunjukkan bagaimana ξ dapat didefinisikan untuk kasus-kasus di mana $\gamma(\hat{n})$ tidak dapat dibedakan. elain itu, analisis faceting di Bagian 14.4 dapat digunakan untuk menunjukkan hal itu permukaan yang orientasinya tidak muncul pada bentuk Gibbs-Wulff tidak stabil dengan terhadap faceting, konsisten dengan bentuk Gibbs-Wulff sebagai bentuk kesetimbangan.

14.3.1 Turunan Dikontinuitas dari γ

Definisi dari ξ dan karenanya plot- ξ , dapat diperluas untuk mencakup kasus di mana turunan dari γ tidak kontinyu. Secara khusus, $\gamma(\hat{n})$ dapat memiliki alur yang tajam (tepi pisau) atau titik-titik tajam yang diarahkan ke dalam, termasuk katup, pada orientasi khusus yang sesuai untuk pesawat indeks rendah dalam tiga dimensi. Salah satu cara untuk menangani situasi ini adalah dengan mempertimbangkan sedikit pembulatan pada alur atau titik tajam lalu ambil batas pembulatan seperti ini cenderung nol. Misalnya, di sekitarn_x << 1, n_y ≈ 1, dan n_z << 1, anggap saja

$$\gamma(\hat{n}) = \gamma_0 \left[1 + \alpha \sqrt{n_x^2 + \epsilon^2} \right] \quad (14.62)$$

dimana γ_0 , α dan $\epsilon \ll 1$ adalah konstanta positif. Kemudian siap menghitung

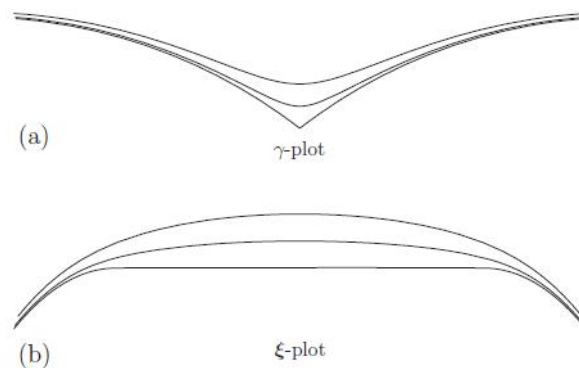
$$\xi_x = \gamma_0 \left[n_x + \alpha n_x \frac{1 + \epsilon^2}{\sqrt{n_x^2 + \epsilon^2}} \right] \approx \gamma_0 \left[n_x + \alpha \frac{n_x}{|n_x|} \right] \quad (14.63)$$

$$\xi_y = \gamma_0 \left[n_y + \alpha n_y \frac{\epsilon^2}{\sqrt{n_x^2 + \epsilon^2}} \right] \approx \gamma_0 n_y \quad (14.64)$$

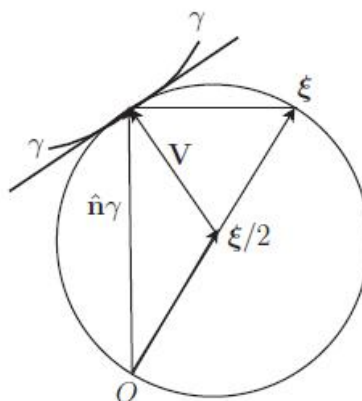
$$\xi_z = \gamma_0 \left[n_z + \alpha n_z \frac{\epsilon^2}{\sqrt{n_x^2 + \epsilon^2}} \right] \approx \gamma_0 n_z \quad (14.65)$$

dimana bentuk perkiraan berada di batas $\epsilon = 0$, dimana $\gamma = \gamma_0[1 + \alpha|n_x|]$. Dalam batasan ini, kita melihat bahwa γ kontinu tetapi ξ_x terputus pada $n_x = 0$, di mana ia melompat dari $-\gamma_0\alpha$ ke $\gamma_0\alpha$. Dalam bidang $n_z = 0$ kita melihat keterbatasan tapi kecil ϵ yang $\xi_y \approx \gamma_0(1 - n_x^2)^{1/2}$ hampir sama dengan γ_0 untuk n_x kecil sementara ξ_x berubah banyak karena n_x membuat perubahan kecil di dekat nol, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 14-4. Saat menjadi sangat kecil, plot γ cenderung berbentuk V. alur dan ujung vektor ξ terletak hampir di sepanjang segmen garis lurus yang bersesuaian $\xi_y = \gamma_0$ yang membentang dari $-\gamma_0\alpha$ hingga $\gamma_0\alpha$. Dengan demikian akan wajar untuk alur yang tajam ($\epsilon = 0$) untuk mendefinisikan ξ , untuk $n_x = 0$, harus bernilai ganda, yaitu kipas vektor yang memiliki $\xi_z = 0$, $\xi_y = \gamma_0$, dan $-\gamma_0\alpha \leq \xi_x \leq \gamma_0\alpha$. Ekor vektor-vektor ini berada di tempat asal dan ujungnya berada di sepanjang garis lurus. Bagian tiga dimensi yang sesuai dari plot-would adalah permukaan yang dikuasai. Dengan penalaran analogi, vektor ξ berhubungan dengan tajam ke dalam titik berarah γ akan membentuk kerucut yang ujungnya terletak di sepanjang bagian bidang, segi ξ -plot.

Cara elegan untuk mendefinisikan ξ untuk umum γ yang sepenuhnya konsisten dengan penjelasan sebelumnya argumen yang membatasi dapat didasarkan pada konstruksi bidang terkenal Herring, sebagai diilustrasikan pada Gambar 14-5. Konstruksi bola Herring didasarkan pada fakta bahwa ada.



GAMBAR 14-4 Bagian dari γ -plot dan ξ -plot yang sesuai di dekat alur untuk tiga nilai dalam bidang $n_z = 0$ menurut Persamaan. (14.62) - (14.64). Untuk tujuan plotting, $\gamma_0 = 1$, $\alpha = \sqrt{2}/2$, dan $\epsilon = 0, 1, 0,05$, dan $0,01$ dari atas ke bawah. (a) Kurva atas adalah plot dari γ versus n_x dengan titik asal terletak di akar bentuk-V alur. (b) Kurva yang lebih rendah adalah plot parametrik dari ξ_y versus ξ_x untuk perubahan yang sangat kecil dari n_x dekat $n_x = 0$.



GAMBAR 14-5 Bola haring (lingkaran dalam dua dimensi) bersinggungan dengan segmen plot γ dan melwati asalnya, O. Vektor- ξ terletak di sepanjang diameter dan pusat terletak di $\xi / 2$. Vektor V memiliki magnitudo $\xi / 2$ dan tegak lurus dengan bidang singgung lokal.

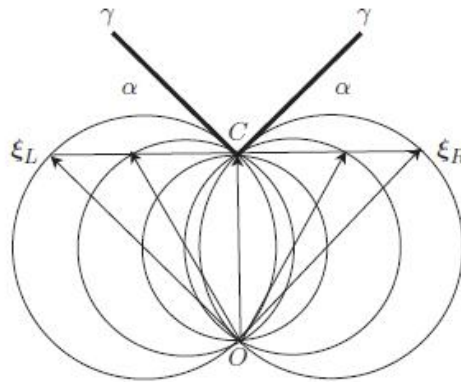
sudut yang tertulis di belahan bumi adalah sudut siku-siku. Oleh karena itu, menurut teorema Wulff, setiap titik di permukaan bentuk kesetimbangan harus ditempatkan di ujung diameter

$\xi(\hat{n})$ dari bola yang melewati titik asal plot γ dan memenuhi $\xi \cdot \hat{n} = \gamma$. Lebih lanjut, bola ini harus bersinggungan dengan plot-place di tempat bersinggungannya didefinisikan dengan baik atau sentuh γ -plot di beberapa alur tajam atau titik tajam di mana bersinggungan dengan γ -plot tidak terdefinisi dengan baik. Untuk elemen permukaan dengan orientasi tertentu untuk benar-benar muncul pada bentuk kesetimbangan, itu perlu dan cukup bahwa tidak ada bagian dari plot- γ terletak di dalam bola Herring yang sesuai dengan orientasi itu. Ini benar karena bidang Wulff sesuai dengan bagian dari γ -plot yang terletak di dalam Herring bola akan memotong diameternya dan mengecualikan orientasi itu dari cembung bagian dalam lambung kapal. Seperti yang ditunjukkan di bawah ini, bentuk kesetimbangan yang dihasilkan dapat memiliki bagian yang melengkung dan datar bagian, serta tepi dan sudut tajam yang sesuai dengan orientasi yang hilang.

Oleh karena itu, pada titik mana pun di plot γ untuk beberapa orientasi \hat{n} di mana turunannya didefinisikan dengan baik dan berkelanjutan, seseorang dapat mendirikan bola Herring yang melewati asal dan bersinggungan dengan γ -plot pada titik itu. Maka vektor ξ adalah vektor unik dari asal plot- γ yang melewati pusat bola itu dan berakhir di sisi yang berlawanan. Untuk titik-titik di plot- γ yang turunannya tidak ditentukan, ξ bernilai ganda karena seseorang dapat membangun kontinum bola Herring yang lewat melalui titik itu dan asal plot γ dan tentukan kipas atau kerucut dari ξ -vektor, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 14-6. Hal ini mengarah ke plot ξ yang dapat memiliki permukaan melengkung, bergaris permukaan, dan bagian planar. ξ -plot yang dihasilkan bisa nonconvex dan memiliki "telinga" itu harus, bagaimanapun, dipotong untuk membentuk bentuk kesetimbangan, yang cembung.

Karena setiap sudut yang tertulis di belahan bumi adalah sudut siku-siku, definisi ξ yang diperluas ini akan memuaskan $\gamma = \xi \cdot \hat{n}$. Hubungan lain dapat dibentuk sebagai berikut. Untuk titik mana pun $r = \hat{n} \gamma(\hat{n})$ pada plot- γ , seseorang dapat mendirikan sebuah vektor V yang menunjuk dari pusat bola Herring ke r dan melewati asal plot- γ . Konstruksi ini memenuhi

$$\frac{\xi}{2} + V = \gamma \hat{n} = r \quad (14.66)$$



GAMBAR 14-6 Kipas vektor ξ yang berhubungan dengan bagian berbentuk V dari plot γ . Lima bola Herring (sebenarnya lingkaran dalam dua dimensi) yang melewati titik asal O dari plot γ dan titik C ditunjukkan bersama dengan vektor ξ yang terletak di sepanjang diameternya. Dua lingkaran terbesar bersinggungan dengan plot- γ di C . Tiga lingkaran lainnya lewat melalui C tetapi tidak bersinggungan dengan γ -plot; ada kontinum dari lingkaran seperti itu yang akan memiliki properti yang sama. Ujung vektor- ξ terletak di sepanjang garis panjang $2\gamma \cos \alpha$ yang membentang dari ξ_L ke ξ_R , di mana $\gamma \cos \alpha$ adalah nilai γ pada titik C dimana setiap segmen plot berbentuk V membentuk sudut α dengan horizontal.

dengan $|V| = |\xi|/2$. Untuk titik tertentu yang sesuai dengan \hat{n}_0 , anggaplah γ -plot memiliki bidang tangen terdefinisi dengan baik yang persamaannya adalah $(r - r_0) \cdot V_0 = 0$. Untuk perubahan kecil $dr = r - r_0$ di bidang ini, kami akan melakukannya

$$dr \cdot V_0 = 0 \quad (14.67)$$

Tetapi karena bidang ini bersinggungan dengan plot γ , kita juga memiliki $dr = d(\gamma \hat{n}) = \gamma_0 d\hat{n} + \hat{n}_0 d\gamma$. Oleh mengganti V_0 dari Persamaan. (14.66), Persamaan. (14.67) dapat ditulis

$$(\gamma_0 d\hat{n} + \hat{n}_0 d\gamma) \cdot (\gamma_0 \hat{n}_0 - \xi_0/2) = 0 \quad (14.68)$$

Dengan menghitung perkalian titik dan membaginya dengan $\gamma_0/2 = 0$ kita dapatkan

$$d\gamma = \xi \cdot d\hat{n}, \text{ plot-}\gamma \text{ memiliki bidang singgung yang terdefinisi dengan baik,} \quad (16.69)$$

di mana kami telah menjatuhkan subskrip 0 pada ξ dengan pemahaman bahwa itu akan terjadi dievaluasi pada $d\hat{n} = 0$. Kemudian dengan menggunakan $dy = d(\xi \cdot \hat{n})$, kita dapat menggunakan Persamaan. (14.69) untuk mendapatkan $\hat{n} \cdot d\xi = 0$. Jadi, di mana γ -plot memiliki bidang tangen yang jelas, Persamaan. (14.32), (14.35), dan (14.36) semuanya memenuhi seperti yang diharapkan.

Di sisi lain, jika bola Herring yang melewati titik asal menyentuh plot γ pada titik di mana ia tidak memiliki bidang singgung yang terdefinisi dengan baik, posisi pusatnya dan ukurannya dapat bervariasi dan γ dan \hat{n}_0 konstan. Dengan kata lain, ξ dapat bervariasi memegang γ dan \hat{n} constant. Jadi kita dapat mengambil diferensial dari $\gamma = \xi \cdot \hat{n}$ untuk memperoleh

$$\hat{n} \cdot d\xi = 0, \text{ selalu} \quad (14.70)$$

yang sama dengan bidang singgung yang terdefinisi dengan baik. Tapi sekarang vektor V menyentuh γ -plot tetapi tidak lagi normal pada titik sentuh. Jadi Persamaan. (14.67) harus digantikan oleh

$$dr \cdot V_0 \geq 0, \text{ dimana } \gamma\text{-plot tidak memiliki bidang singgung yang terdefinisi dengan baik} \quad (14.71)$$

Persamaan tersebut berlaku hanya jika dr terletak di sepanjang dan bersinggungan dengan kurva tepi pisau. Dengan demikian, Persamaan. (14.69) diganti dengan

$$dy \geq \xi \cdot d\hat{n}, \text{ dimana } \gamma\text{-plot tidak memiliki bidang singgung yang terdefinisi dengan baik} \quad (14.72)$$

Jika kita tulis $d\hat{n} = \hat{t}d\theta_t$ kedalam persamaan (14.43), persamaan (14.72) menjadi

$$\frac{\partial \gamma(\hat{n})}{\partial \theta_t} \geq \xi_t \cdot \hat{t} \text{ dimana } \gamma\text{-plot tidak memiliki bidang singgung yang terdefinisi dengan baik} \quad (14.73)$$

Dalam hal ini, Persamaan. (14.73) menggantikan Persamaan. (14.44). Dengan demikian, beberapa nilai ξ_t itu adalah terkait dengan bagian datar atau datar dari suatu permukaan menentukan kisaran torsi itu dapat didukung.

14.3.2 γ -plot terbalik

Kriteria bola Herring dapat digunakan untuk menentukan orientasi mana yang hilang bentuk kesetimbangan. Ini mudah untuk dinyatakan tetapi sulit diterapkan. Kriteria yang setara itu jauh lebih mudah untuk diterapkan telah dibahas oleh Frank [42]. Itu bisa didapat dengan mempertimbangkan plot gamma terbalik, yaitu plot kutub

$$R = \hat{n} \frac{1}{\gamma(\hat{n})} \quad (14.74)$$

atau sederhananya $R = 1/\gamma(\hat{n})$. Dalam Saat inversi melalui titik asal, bola menjadi sebuah bidang. Jadi sebuah Bola herring yang bersinggungan dengan plot γ menjadi bidang bersinggungan dengan plot $1/\gamma$. Setiap bagian dari plot- γ yang terletak di dalam bola Herring akan berkontribusi pada bidang yang memotong plot $1/\gamma$. Oleh karena itu, agar semua orientasi muncul pada bentuk ekuilibrium, maka itu perlu dan cukup sehingga $1/\gamma$ -plot menjadi cembung. Selanjutnya, jika $1/\gamma$ -plot tidak cembung, seseorang dapat membentuk cembung dengan cara membungkusnya dengan beberapa bagian sentuhan bidang yang tidak memotong plot. Lihat **gambar 14-3b** untuk sebuah contoh dalam dua dimensi dimana garis putus-putus ditambahkan untuk "membuat konveks" plot. Orientasi pada nonconvex $1/\gamma$ -plot yang tidak muncul pada plot cembung adalah yang hilang dari bentuk kesetimbangan. Mereka benar-benar muncul di telinga plot ξ . Sangat mudah untuk menunjukkan bahwa plot normal ke $1/\gamma(\hat{n})$ adalah dalam arah $\xi(\hat{n})$. Memang, itu Persamaan plot $1/\gamma(\hat{n})$ dapat ditulis dalam bentuk $R\gamma(\hat{n}) = 1$ dengan $\hat{n} = \mathbf{R}/R$. Lalu kita dapat membiarkan \mathbf{R} memainkan peran \mathbf{P} dalam Persamaan. (14.31) untuk mendapatkan

$$\xi(\hat{n}) = \Delta_R[R\gamma\left(\frac{\mathbf{R}}{R}\right)] \quad (14.75)$$

yang jelas dalam arah normal ke plot $1/\gamma(\hat{n})$. Ekspresi ini bisa jadi digunakan untuk menghitung kelengkungan Gauss dari plot $1/\gamma(\hat{n})$ dan menentukan kapan itu berubah tanda, yang mendefinisikan batas-batas konveksitasnya. Ini memberikan kriteria analitis untuk permulaan orientasi yang hilang pada bentuk ekuilibrium tiga dimensi [43]. Herring [44] telah memberikan diskusi ekstensif tentang karakteristik kualitatif plot- γ dan bentuk kesetimbangan yang dihasilkan, dengan perhatian khusus pada sudut, bagian silinder, dan aspek.

14.4. Menghadapi ke sebuah Planar Besar

Herring [44] juga telah mempertimbangkan kemungkinan bahwa permukaan planar besar dari Kristal bisa memecah menjadi struktur bukit-dan-lembah yang terdiri dari aspek- aspek. Pertimbangan seperti

itu penting untuk alasan kinetik karena sejumlah besar pengangkutan akan diperlukan untuk mengkonversi kristal besar ke bentuk keseimbangannya. Oleh karena itu masuk akal untuk mempertimbangkan yang dapat terjadi pada skala waktu yang sangat singkat dibandingkan dengan waktu yang dibutuhkan untuk mengubah seluruh kristal ke bentuk keseimbangannya.

Untuk menganalisis masalah ini, pertimbangkan area kecil a_0 pada wajah planar dari kristal besar memiliki unit normal \hat{n} dan energy $\gamma(\hat{n}) \equiv \gamma_0$ per satuan luas. Kami kemudian menyelidiki stabilitas area planar ini sehubungan dengan digantikan oleh piramida yang memiliki tiga orientasi noncoplanar \hat{n}_1, \hat{n}_2 , dan \hat{n}_3 sesuai dengan aspek yang memiliki area masing-masing a_1, a_2 dan a_3 seperti yang diilustrasikan dalam Gambar 14–7. Dari teorema Gauss's dalam bentuk $\int_V \nabla \cdot \mathbf{k} d^3x = \int_A \mathbf{k} \hat{n} d^2x$ adalah vektor berubah tetapi konstan, kita dapat menyimpulkan bahwa $\int_A \hat{n} d^2x = 0$. Dengan menerapkan hasil ini ke piramida yang baru saja dijelaskan, kita mendapatkan

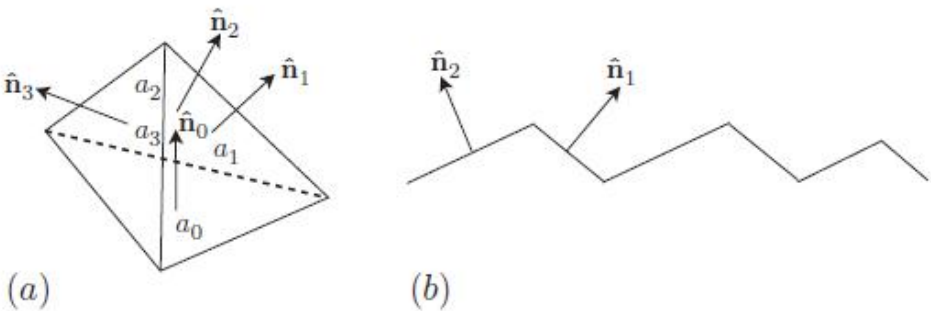
$$\hat{n}_0 = f_1 \hat{n}_1 + f_2 \hat{n}_2 + f_3 \hat{n}_3 \quad (14.76)$$

dimana $f_1 = a_1/a_0$ adalah area pecahan. Dengan menggunakan vektor timbal balik τ_i di definisikan sedemikian rupa sehingga $\tau_i \cdot \hat{n}_j = \delta_{ij}$ untuk $i, j = 1, 2, 3$ kami menyimpulkan bahwa $f_1 = \tau_1 \cdot \hat{n}_0$. Dengan demikian τ_i , tetapi belum tentu \hat{n}_i seperti yang dipersyaratkan oleh Herring [45], harus memiliki proyeksi positif pada \hat{n}_0 agar diperoleh real piramida dengan f_i positif. Energi bebas yang diasosiasikan dengan tiga sisi piramida, diukur per satuan luas permukaan planar besar, adalah

$$\gamma h = f_1 \gamma_1 + f_2 \gamma_2 + f_3 \gamma_3 \quad (14.77)$$

Jadi

$$\gamma h = \mathbf{c} \cdot \hat{n}_0 \quad (17.78)$$



GAMBAR 14-7 a) Piramida tipikal untuk faceting suatu permukaan. The \hat{n}_i adalah unit normals dan a_i adalah area masing-masing permukaan. (b) Permukaan segi dua dalam dua dimensi, menunjukkan segi-segi dengan ukuran berbeda tetapi orientasi sama.

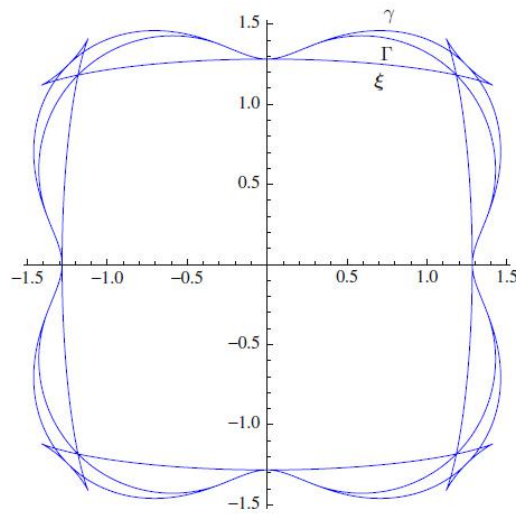
dimana $\mathbf{c} := \tau_1 \gamma_1 + \tau_2 \gamma_2 + \tau_3 \gamma_3$ dapat diartikan secara geometris sebagai vektor asal dari plot γ ke titik yang ditentukan oleh persimpangan tiga bidang Wulff digambar tegak lurus terhadap \hat{n}_1, \hat{n}_2 , dan \hat{n}_3 di titik di mana mereka memotong plot γ . Ini interpretasi mengikuti karena $\mathbf{c} \cdot \hat{n}_i = \gamma_i$ untuk $i = 1, 2, 3$. Kami mengamati bahwa \mathbf{c} terletak di sepanjang diameter bola yang melewati empat titik, $\hat{n}_1 \gamma_1, \hat{n}_2 \gamma_2, \hat{n}_3 \gamma_3$, dan asalnya.

Dari pertimbangan di atas, dapat disimpulkan bahwa muka planar besar akan stabil terhadap faceting jika $\gamma h > \gamma_0$, yang berarti titik $(\mathbf{c} \cdot \hat{n}_0) \hat{n}_0 = \gamma_1 \hat{n}_0$ akan berada di luar plot γ . Di sisi lain, jika titik $\gamma h \hat{n}_0$ terletak di dalam plot γ , wajah planar besar akan tidak stabil sehubungan dengan jenis faceting ini. Namun, jika orientasi \hat{n}_0 terjadi dalam bentuk kesetimbangan, tidak mungkin untuk titik $\gamma h \hat{n}_0$ untuk terletak di dalam plot karena pada setidaknya satu dari bidang Wulff yang sesuai dengan \hat{n}_1, \hat{n}_2 , dan \hat{n}_3 akan memotongnya. Ini menghasilkan Teorema Herring [44]:

Jika permukaan makroskopik kristal tertentu tidak memiliki orientasi yang sama bagian dari batas bentuk kesetimbangan, akan selalu ada bukit-dan lembah struktur yang memiliki energi bebas lebih rendah dari permukaan datar, sedangkan jika diberikan permukaan memang terjadi dalam bentuk kesetimbangan, tidak ada struktur bukit dan lembah yang bisa lebih stabil.

Dengan wawasan geometris yang tajam, Frank [42] mengamati bahwa kriteria faceting yang dimiliki Herring interpretasi yang sangat sederhana dalam hal plot γ terbalik. Secara khusus, ujung file vektor terbalik $\hat{n}/\gamma h$ terletak pada bidang yang melewati titik-titik \hat{n}_1/γ_1 , \hat{n}_2/γ_2 , dan \hat{n}_3/γ_3 . Untuk itu, misalkan \hat{p} adalah vektor satuan yang tegak lurus dengan bidang itu dan mengarah menjauhi asal. Maka jarak dari titik asal ke bidang tersebut diberikan oleh $d = \hat{p} \cdot \frac{\hat{n}}{\gamma_1} = \hat{p} \cdot \frac{\hat{n}_2}{\gamma_2} = \hat{p} \cdot \frac{\hat{n}_3}{\gamma_3}$ dari mana kita menyimpulkan bahwa $\hat{p} = d(\tau_1\gamma_1 + \tau_2\gamma_2 + \tau_3\gamma_3) = c \cdot d$. Jadi $\hat{p} \cdot \frac{\hat{n}}{\gamma h} = d$, membenarkan pengamatan Frank. Oleh karena itu, kita dapat membandingkan $\hat{n}/\gamma h$ dengan \hat{n}/γ dan menyimpulkan bahwa energi bebas akan diturunkan dengan faceting hanya jika \hat{n}/γ terletak di dalam bidang (lebih dekat ke asal) yang melewati \hat{n}_1/γ_1 , \hat{n}_2/γ_2 , dan \hat{n}_3/γ_3 . Analisis ini juga menjelaskan bahwa orientasi yang tidak stabil sehubungan dengan faceting adalah yang terletak di telinga ξ -plot, yang dihasilkan dari bagian nonconvex dari $1/\gamma$ -plot. Memang, gagasan tentang nilai γ untuk orientasi tidak stabil membutuhkan konsep ekuilibrium terbatas keadaan di mana faceting dicegah.

Analisis Herring diperluas oleh Mullins dan Sekerka [45] dengan menggunakan pemrograman linier teori untuk menganalisis faceting menjadi bentuk yang memiliki sejumlah orientasi acak. Itu menunjukkan bahwa nilai minimum γh selalu dapat diperoleh dengan menggunakan tidak lebih dari tiga orientasi; Namun, kemunduran dapat terjadi sehingga lebih dari tiga orientasi dapat terjadi mengarah ke nilai minimum yang sama dari γh . Apalagi nilai minimal γh yang bisa dicapai dengan faceting sesuai dengan jarak $\Gamma(\hat{n})$ dari asal ke apa yang disebut bidang kontak dari bentuk Gibbs-Wulff, yang terakhir adalah bidang yang tegak lurus \hat{n} dan menyentuh tetapi tidak memotong bentuk itu. Faktanya, $\hat{n}\Gamma(\hat{n})$ adalah plot gamma minimum (terkandung di semuanya) yang memberikan bentuk Gibbs-Wulff yang sama dengan $\gamma(\hat{n})$ Gambar 14–8



GAMBAR 14-8 Sebuah plot- γ (kurva luar) dan sebuah plot- ξ (kurva dalam) dalam dua dimensi untuk $\gamma = 1 + \sqrt{2n_x^2 n_y^2 + 0.08}$ dalam satuan yang dapat berubah-ubah. Titik Keseimbangan Gibbs-Wulff adalah bentuk cembung yang diperoleh dengan memotong plot- ξ . Kurva tengah adalah Γ -plot, yang merupakan kurva terkecil yang akan mengarah ke bentuk Gibbs-Wulff yang sama. Jarak sepanjang \hat{n} antara $\gamma(\hat{n})$ dan (\hat{n}) mewakili pengurangan energi maksimum yang mungkin dilakukan dengan faceting. Orientasi yang perbedaannya nol ini muncul pada bentuk Gibbs-Wulff.

mengilustrasikan $\gamma(\hat{n})$, $\Gamma(\hat{n})$ dan $\xi(\hat{n})$ dalam dua dimensi. Untuk orientasi seperti bidang kontak sebenarnya bersinggungan dengan bentuk Gibbs-Wulff, orientasi itu muncul pada bentuk dan bidang terkait yang tidak stabil sehubungan dengan faceting. Plot terbalik $\hat{n}\Gamma(\hat{n})$ hanyalah plot cembung yang diperoleh dengan menggunakan plot $\hat{n}/\gamma(\hat{n})$ seperti yang diilustrasikan pada Gambar 14–3b. Porsi bidang terbalik menjadi porsi bola di (\hat{n}) yang sesuai dengan orientasi yang bidang kontaknya tidak bersinggungan dengan Bentuk Gibbs-wulff.

Penting untuk diketahui bahwa analisis faceting ini tidak memberikan skala ukuran untuk aspek; itu hanya berhubungan dengan orientasi mereka. Dengan kata lain, permukaan dengan faset besar memiliki energi bebas yang sama dengan mereka yang memiliki faset kecil. Namun, orang berharap akan ada campuran ukuran faset pada permukaan tertentu (misalnya, koloni faset besar dan faset kecil, seperti disarankan oleh Gambar 14–7b dalam dua dimensi) dan entropi konfigurasi yang dihasilkan selanjutnya akan menurunkan energi bebas dari permukaan faceted. Modifikasi teori untuk

memungkinkan untuk energi berlebih di tepi dan sudut akan mengubah invariansi ke skala ukuran. Dan tentu saja itu juga membutuhkan modifikasi konsep kita tentang bentuk kesetimbangan, yang hanya berlaku untuk kristal yang cukup besar sehingga energi berlebih di tepian dan sudut dapat diabaikan.

Teori Entropi dan Informasi

Entropi S , yang diperkenalkan pada Bab 3 sebagai fungsi keadaan dalam hubungan dengan hukum kedua termodinamika, memainkan peran khusus dalam mekanika statistik. Berbeda dengan energi dalam U , yang keberadaannya merupakan perpanjangan, meski tidak sepele, konsep energi dalam mekanika, entropi secara intrinsik bersifat statistik dan tidak memiliki rekan dalam mekanik. Dalam termodinamika, ini adalah variabel konjugasi yang absolut suhu, yang juga tidak memiliki padanan dalam mekanik. Namun demikian, entropi, dikenal sejak zaman Rudolf Clausius sekitar tahun 1854, berakar pada teori informasi. Hubungan ini telah dihargai sejak lama tetapi tidak dihitung. Dalam surat kepada Irving Langmuir, 5 Agustus 1930, Gilbert Norton Lewis menulis [47, hal. 400]:

Tidak mudah bagi seseorang untuk dibesarkan dalam cara termodinamika klasik yang akan datang sekitar ke gagasan bahwa perolehan entropi pada akhirnya tidak lebih dan tidak kurang dari kerugian informasi.

Kuantifikasi informasi dalam konteks teori komunikasi dikembangkan agak kemudian (1948) oleh Claude Shannon [48, 49]. Selanjutnya, teori komunikasi Shannon diberikan dasar yang kuat dalam teori probabilitas oleh A.I. Khinchin [50].

15.1 Entropi sebagai Ukuran Gangguan

Untuk memahami dasar fisik dari entropi, sering dinyatakan bahwa entropi adalah ukuran kekacauan dalam suatu sistem, meskipun konsep ini kadang-kadang menjadi keberatan di dasar bahwa pengertian umum tentang gangguan bisa tidak setuju. Namun demikian, informasi Shannon fungsi, yang akan kita wakili dengan simbol D dan rujuk sebagai fungsi gangguan, memberikan definisi informasi yang tepat secara matematis, kebalikannya adalah ketidakaturan. Fungsi gangguan ini sesuai sepenuhnya dengan entropi mekanika statistik, untuk semua ansambelnya, kecuali nilai konstanta perkalian yang sederhana menyumbang unit yang kompatibel dengan yang dipilih untuk energi dan suhu. Selain itu, fungsi D memainkan peran yang sama (kecuali untuk tanda berlawanan) sebagai dinamik fungsi $H(t)$ (juga dilambangkan dengan $E(t)$ dalam tulisan Boltzmann) yang masuk ke dalam Eta Boltzmann teorema [51].

15.1.1 Fungsi Gangguan

Kami menganggap satu set peristiwa saling eksklusif A_i untuk $i = 1, 2, \dots, N$ yang memiliki masing-masing probabilitas p_i . Eksklusivitas timbal balik berarti bahwa hanya satu di antaranya yang dapat terjadi untuk uji coba tertentu. Khinchin menyebutnya sebagai "skema terbatas". Kami memperkenalkan fungsi gangguan

$$D\{p_i\} \equiv D(p_1, p_2, \dots, p_N) \quad (15.1)$$

yang hanya bergantung pada set probabilitas $\{p_i\}$ dan memiliki tambahan berikut properti:

1. $D\{p_i\}$ mengambil nilai minimumnya, nol, jika salah satu p_i sama dengan satu dan semua yang lainnya nol. Ini masuk akal karena hasil dari sebuah pengadilan sudah pasti, jadi ada informasi yang lengkap dan karenanya tidak ada gangguan.

2. $D\{p_i\}$ mengambil nilai maksimumnya $J(N)$ ketika semua probabilitasnya sama, yaitu, $p_i = 1/N$ untuk semua i . Hal ini wajar karena hasil uji coba pun bisa sama baiknya menghasilkan peristiwa yang mungkin terjadi, sehingga sesedikit mungkin yang diketahui tentang hasilnya. Secara khusus :

$$J(N) := D(1/N, 1/N, \dots, 1/N) \quad (15.2)$$

3. $J(N)$ seharusnya merupakan fungsi N yang meningkat secara monoton karena ukuran ketidakaturan (kurangnya informasi) harus meningkat jika ada kemungkinan hasil yang lebih besar.
4. Ukuran D harus independen dari cara apa pun yang digunakan untuk mengelompokkan peristiwa dan gangguan pengelompokan ditambahkan ke gangguan masing-masing berbobot dari batch. Jadi jika ada batch B (harus $B \leq N$) diberi label oleh indeks j dengan masing-masing batch yang memiliki probabilitas q_j , lalu

$$D\{p_i\} = D\{q_j\} + \sum_{j=1}^B q_j D\{p_i/q_j\}_{p_i \subset q_j}. \quad (15.3)$$

Di sini, notasi $p_i \subset q_j$ berarti p_i milik batch q_j dalam hal ini $q_j = \sum_{i \in p_i \subset q_j} p_i$. Oleh karena itu mengikuti

$p_i / q_j = 1$, jadi p_i / q_j adalah probabilitas A_i dalam batch j . Misalnya, untuk $N = 5$, pengelompokan tersebut mungkin $q_1 = p_1 + p_2$ dan $q_2 = p_3 + p_4 + p_5$, jadi $p_1 / q_1 = p_1 / (p_1 + p_2)$, $p_2 / q_1 = p_2 / (p_1 + p_2)$, dll.

Dalam kondisi ini, kami akan melanjutkan untuk menunjukkan bahwa fungsi gangguan tersebut:

$$D\{p_i\} = -k \sum p_i \ln p_i, \quad (15.4)$$

dimana k adalah konstanta positif. Untuk bukti yang kuat bahwa hasil ini unik asalkan $D\{p_i\}$ kontinu sehubungan dengan semua argumennya, lihat Khinchin [50, hal. 9].

Kami pertama kali mempertimbangkan kasus khusus Persamaan. (15.3) dimana semua $p_i = 1/N$ (BN) dimana B dan N adalah bilangan bulat, jadi $D\{p_i\} = J(BN)$. Kami membagi menjadi batch B , masing-masing dengan N elemen, jadi $q_j = (1/B)$ dan $p_i / q_j = 1/N$. Jadi Persamaan. (15.3) menjadi :

$$(15.5)$$

$$\text{Jadi,} \quad J(BN) = J(B) + \sum_{j=1}^B \frac{1}{B} J(N),$$

$$J(BN) = J(B) + J(N). \quad (15.6)$$

Kami membedakan Persamaan. (15.6) sebagian berkenaan dengan B dan kemudian set $B = 1$ pada hasil memperoleh :

$$NJ(N) = J(1) \equiv k = \text{konstan} \quad (15.7)$$

di mana bilangan prima menunjukkan turunan dari suatu fungsi sehubungan dengan argumennya. Itu solusi untuk persamaan diferensial ini, tunduk pada $J(1) = 0$ yang mengikuti dari kondisi (1), adalah :

$$J(N) = k \ln N \quad (15.8)$$

Berbekal bentuk fungsional Persamaan. (15.8), kita kembali ke Persamaan. (15.3) dengan $p_i = 1/N$ untuk semua i tetapi dengan kumpulan sembarang yang memiliki probabilitas q_j , dalam hal ini menjadi:

$$(15.9)$$

Atau,

$$J(N) = D\{q_j\} + \sum_j q_j J(Nq_j)$$

$$(15.10)$$

$$k \ln N = D\{q_j\} + \sum_j q_j (k \ln q_j + k \ln N).$$

Setelah pembatalan istilah $k \ln N$, Persamaan. (15.10) menjadi

$$D\{q_j\} = -k \sum_j q_j \ln q_j, \quad (15.11)$$

dalam perjanjian dengan Persamaan. (15.4).

Dari Persamaan. (15.11), kondisi (2) dapat ditunjukkan dengan mengatur hasil parsial diferensiasi sehubungan dengan q_i sama dengan nol, tunduk pada batasan $\sum_j q_j = 1$, yang mudah ditangani dengan menggunakan pengali Lagrange λ , yaitu $\partial / \partial q_i [D\{q_j\} - \lambda \sum_j q_j] = 0$. Rincian diserahkan kepada pembaca untuk menunjukkan bahwa semua q_i akan sama.

Karena logaritma ke basis apa pun cukup proporsional dengan basis lainnya, maka itu adalah kebiasaan dalam teori informasi untuk menggunakan logaritma ke basis dua dan kemudian untuk mengatur konstanta keseluruhan sama dengan satu, menghasilkan fungsi

$$H_2\{p_j\} = -\sum p_j \log_2 p_j, \quad (15.12)$$

dalam hal ini satuan H_2 dikenal sebagai bit. Untuk 128 karakter ASCII, maksimal nilai H_2 akan menjadi $J(128) = \log_2 128 = 7$ bit.

Untuk mendapatkan fungsi entropi dari mekanika statistik, seseorang mempertahankan logaritma natural tetapi memilih k sebagai konstanta Boltzmann $k_B = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. Jadi entropi :

$$(15.13)$$

di mana p_j adalah probabilitas dari keadaan mikro kuantum dari sistem yang dikenakan kendala ansambel yang sedang dipertimbangkan. Misalnya untuk mikrokanonik ensemble untuk dipertimbangkan dalam Bab 16, orang menganggap sistem terisolasi telah dikenal energi E dan membuat asumsi bahwa semua keadaan mikro kuantum stasioner yang kompatibel, angka mana yang kemungkinannya sama. Maka $p_j = 1/\Omega$ untuk semua j , jadi

$$(15.14)$$

Untuk ansambel kanonik (lihat Bab 19), orang menemukan bahwa setiap p_j sebanding dengannya Faktor Boltzmann, yang menghasilkan $S = (U - F) / T$, persamaan termodinamika yang valid. Di Bab 22, kami memeriksa secara rinci hubungan antara gangguan fungsi D dan entropi S untuk setiap ansambel, dengan memperhatikan batasan ansambel itu.

Contoh Soal 15.1. Misalkan Persamaan itu. (15.13) memberikan entropi dua sistem, (1) dan (2), jadi

$$S^{(1)} = -k_B \sum_i p_i^{(1)} \ln p_i^{(1)}; \quad S^{(2)} = -k_B \sum_j p_j^{(2)} \ln p_j^{(2)}, \quad (15.15)$$

dimana $p_i^{(1)}$ adalah probabilitas keadaan i untuk sistem (1) dan $p_j^{(2)}$ adalah probabilitas keadaan j untuk sistem (2). Jika kedua sistem ini digabungkan membentuk suatu sistem komposit yang berstatus ij dengan probabilitas P_{ij} , entropi dari sistem komposit akan menjadi

$$S = -k_B \sum_{ij} P_{ij} \ln P_{ij}. \quad (15.16)$$

Jika subsistem (1) dan (2) berinteraksi sangat lemah, tunjukkan bahwa entropi adalah aditif, $S = S^{(1)} + S^{(2)}$.

Solusi 15.1. Jika sistem berinteraksi cukup lemah sehingga tidak bergantung secara statistik, maka $P_{ij} = p_i^{(1)} p_j^{(2)}$

$$S = -k_B \sum_{ij} p_i^{(1)} p_j^{(2)} [\ln p_i^{(1)} + \ln p_j^{(2)}] = -k_B \left[\sum_i p_i^{(1)} \ln p_i^{(1)} + \sum_j p_j^{(2)} \ln p_j^{(2)} \right], \quad (15.17)$$

Di mana kami telah menggunakan normalisasi saya $\sum_i p_i^{(1)} = 1$ dan $\sum_j p_j^{(2)} = 1$.

Contoh Soal 15.2. Misalkan Persamaan. (15.15) dan (15.16) berlaku tetapi sistem berinteraksi seperti itu bahwa mereka tidak lagi independen secara statistik, jadi ada korelasi dan $P_{ij} \neq p_i^{(1)} p_j^{(2)}$. Tunjukkan bahwa $S < S^{(1)} + S^{(2)}$.

Solusi 15.2. Kita bisa menggunakan hubungan umum

$$p_i^{(1)} = \sum_j P_{ij}; \quad p_j^{(2)} = \sum_i P_{ij}; \quad \sum_{ij} P_{ij} = 1. \quad (15.18)$$

Kita punya

$$\frac{S - S^{(1)} - S^{(2)}}{k_B} = - \sum_{ij} P_{ij} \ln P_{ij} + \sum_i p_i^{(1)} \ln p_i^{(1)} + \sum_j p_j^{(2)} \ln p_j^{(2)}. \quad (15.19)$$

Dua suku kedua di sebelah kanan dapat diubah menjadi penjumlahan ganda, jadi

$$\sum_i p_i^{(1)} \ln p_i^{(1)} + \sum_j p_j^{(2)} \ln p_j^{(2)} = \sum_{ij} [P_{ij} \ln p_i^{(1)} + P_{ij} \ln p_j^{(2)}]. \quad (15.20)$$

Jadi,

$$\frac{S - S^{(1)} - S^{(2)}}{k_B} = \sum_{ij} P_{ij} \ln \left(\frac{p_i^{(1)} p_j^{(2)}}{P_{ij}} \right). \quad (15.21)$$

Namun, pertidaksamaan $\ln x \leq (x - 1)$ berlaku untuk semua x positif dengan persamaan hanya untuk $x = 1$. Ini benar karena $x = 1$ juga merupakan titik singgung dengan kemiringan 1 garis $y = 1 - x$ dan kurva $y = \ln x$, tetapi di tempat lain kemiringan $\ln x$, yaitu $1/x$, kurang dari 1 untuk $x > 0$ dan lebih besar dari 1 untuk $x < 0$. Oleh karena itu :

$$\frac{S - S^{(1)} - S^{(2)}}{k_B} \leq \sum_{ij} P_{ij} \left(\frac{p_i^{(1)} p_j^{(2)}}{P_{ij}} - 1 \right) = \sum_{ij} (p_i^{(1)} p_j^{(2)} - P_{ij}) = 0, \quad (15.22)$$

dengan persamaan hanya berlaku untuk kasus yang tidak berkorelasi $P_{ij} = p_i^{(1)} p_j^{(2)}$. Kami melihat korelasi itu mengurangi gangguan tersebut, dan oleh karena itu menyebabkan entropi S yang lebih kecil dari sistem komposit.

15.2 Teorema Boltzmann Eta

Pada tahun 1872, Ludwig Boltzmann (1838-1906), salah satu pelopor mekanika statistik, terbukti sebuah teorema penting, yang dikenal sebagai teorema Eta, yang berkaitan dengan dinamika sebuah gas ideal bola keras saat mendekati kesetimbangan melalui tumbukan elastis [51]. Perlakuannya, tentu saja, klasik karena mekanika kuantum baru muncul sekitar tahun 1925. Oleh karena itu Boltzmann menggambarkan gas homogen dalam istilah distribusi fungsi $f(\mathbf{v}, t)$ sedemikian rupa

$$(15.23)$$

$$f(\mathbf{v}, t) d^3 v$$

adalah jumlah bola keras per satuan volume ruang aktual yang memiliki lokasi kecepatan dalam elemen volume $d^3 v$ dalam ruang kecepatan yang berpusat pada kecepatan \mathbf{v} .

15.2.1 Persamaan Boltzmann

Boltzmann melanjutkan untuk menurunkan persamaan diferensial, yang sekarang dikenal sebagai Boltzmann persamaan, untuk menggambarkan waktu evolusi gas saat mendekati kesetimbangan. Dia mengasumsikan bahwa hanya tabrakan biner yang terjadi dan bahwa fungsi distribusi probabilitas untuk pasangan diberikan oleh $f(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) = f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}_2, t)$ yang didasarkan pada asumsi "Kekacauan molekuler", yang akan kita diskusikan nanti. Dia kemudian membuat persamaan keseimbangan menurut yang

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = r^{si} - r^{so}, \quad (15.24)$$

dimana $r^{si}d^3v$ adalah laju per satuan volume ruang aktual di mana bola-bola tersebar ke d^3v berpusat tentang v dan $r^{so}d^3v$ adalah laju per satuan volume ruang aktual di mana bola tersebar keluar dari elemen volume d^3v dalam ruang kecepatan, semua dengan cara tumbukan elastis biner.

Untuk menangani gas bola keras, pertama-tama kita hanya mempertimbangkan dua bola keras, subskala 1 dan 2, memiliki kecepatan v_1 dan v_2 sebelum tabrakan dan v'_1 dan v'_2 setelah tabrakan itu. Setiap bola diasumsikan memiliki diameter yang sama a . Nanti kami akan mengintegrasikan semua kemungkinan tabrakan. Karena energi dan momentum dikekalkan untuk tumbukan elastis bola keras, kita memiliki

$$(15.25)$$

dan

$$v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2 \quad (15.26)$$

Tabrakan dapat dipahami dengan lebih baik, bagaimanapun, dalam hal kecepatan relatif sebelum dan setelah tabrakan, yaitu

$$g = v_2 - v_1; \quad g' = v'_2 - v'_1. \quad (15.27)$$

Dengan mengkuadratkan g dan g' serta mengkuadratkan Persamaan. (15.26) dan menggunakan Persamaan. (15.25), seseorang melihat dengan mudah bahwa $g^2 - g'^2 = 0$, jadi g dan g' memiliki besaran yang sama tetapi berbeda arahnya, seperti yang diharapkan untuk tabrakan elastis. Misalkan \hat{e} adalah vektor satuan di sepanjang garis pusat bola di saat tabrakan. Kemudian tumbukan elastis memuaskan

$$(15.28)$$

Dengan melintasi \hat{e} ke anggota kedua Persamaan. (15.28), seseorang dengan mudah mendapatkan $g' = g - 2(g \cdot \hat{e})\hat{e}$, jadi anggota kedua Persamaan. (15.27) menjadi

$$(15.29)$$

Persamaan (15.29) sekarang dapat diselesaikan secara bersamaan dengan Persamaan. (15.26) untuk mendapatkan

$$v'_1 = v_1 + [(v_2 - v_1) \cdot \hat{e}]\hat{e} \quad (15.30)$$

$$v'_2 = v_2 - [(v_2 - v_1) \cdot \hat{e}]\hat{e}, \quad (15.31)$$

yang sepenuhnya menentukan v'_1 dan v'_2 sebagai fungsi dari v_1 dan v_2 dan dua sudut bola, θ dan ϕ , yang menentukan vektor satuan \hat{e} . Selanjutnya kami mengintegrasikan semua kemungkinan tabrakan. Dalam kelipatan waktu yang sangat kecil, semua bola 2 dalam silinder dengan panjang ruang nyata $|g|dt$ dan luas penampang $(a^2/4)d\Omega$ akan bertabrakan dengan bola 1 dan menyebar menjadi sudut padat $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$, so

$$r^{so}d^3v_1 = \frac{a^2}{4} \int d\Omega \int d^3v_2 \{ |v_2 - v_1| f(v_2, t) \} f(v_1, t) d^3v_1 \quad (15.32)$$

$$r^{si}d^3v_1 = \frac{a^2}{4} \int d\Omega \int d^3v'_2 \{ |v'_2 - v_1| f(v'_2, t) f(v'_1, t) \} d^3v'_1. \quad (15.33)$$

Dalam Persamaan. (15.32), integrasi hanya selesai dan v_2 dengan v_1 tetap. Dalam Persamaan. (15.33), file integrasi hanya berakhir Ω dan v'_2 dengan v_1 tetap. Jadi dalam Persamaan. (15.33), kita perlu memikirkan v'_1 sebagai fungsi dari v'_2 , v_1 , dan \hat{e} melalui relasi $v'_1 = v_1 - [(v'_2 - v_1) \cdot \hat{e}]\hat{e}$.

Dengan diferensiasi Persamaan. (15.30) dan (15.31), bagaimanapun, seseorang dapat menunjukkan itu

$$dv_1'^2 + dv_2'^2 = dv_1^2 + dv_2^2, \quad (15.34)$$

yang berarti transformasi itu ortogonal dan memiliki kesatuan Jacobian. Jadi, elemen volume $d^3v'_1 d^3v'_2 = d^3v_1 d^3v_2$. Ini diharapkan karena ini linier transformasi yang mempertahankan panjang (lihat Persamaan (15.25)), sebenarnya adalah rotasi dalam ruang enam dimensi. Oleh karena itu kami memperoleh (setelah pembatalan d^3v_1)

$$r^{so} = \frac{a^2}{4} \int d\Omega \int d^3 v_2 \{ |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{v}_2, t) f(\mathbf{v}_1, t) \}$$

$$r^{si} = \frac{a^2}{4} \int d\Omega \int d^3 v_2 \{ |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{v}'_2, t) f(\mathbf{v}'_1, t) \}.$$

Dalam Persamaan. (15.36), \mathbf{v}'_1 dan \mathbf{v}'_2 harus dianggap sebagai fungsi dari \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 , dan $\hat{\ell}$. Substitusi menjadi Persamaan. (15.24) kemudian mengarah ke persamaan Boltzmann

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}_1, t)}{\partial t} = \frac{a^2}{4} \int d\Omega \int d^3 v_2 \{ |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [f(\mathbf{v}'_2, t) f(\mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{v}_2, t) f(\mathbf{v}_1, t)] \}. \quad (15.37)$$

Ini adalah persamaan yang rumit dan solusinya adalah bidang studi tersendiri. Lihat Reif [52, bab 13-14] untuk detail lebih lanjut tentang derivasi dan solusi perkiraan. Bisa jadi digeneralisasikan untuk menangani sistem yang tidak homogen serta partikel selain bidang keras. Kita akan mengikuti Boltzmann dengan menggunakan persamaan Boltzmann yang disederhanakan (Persamaan (15.37)) untuk membuktikan teorema yang sangat penting.

15.2.2 Teorema Eta

Kami mengikuti Boltzmann dengan asumsi bahwa $f(\mathbf{v}, t)$ adalah solusi dari persamaan Boltzmann dan mendefinisikan fungsi waktu

$$H(t) \equiv E(t) \equiv H(t) = \int d^3 v f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t). \quad (15.38)$$

Kemudian dengan manipulasi yang cerdas, Boltzmann menunjukkan itu

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0. \quad (15.39)$$

Jadi fungsi $H(t)$ meluruh ke nilai minimum, yang sesuai dengan kesetimbangan. Kami menyadari bahwa $H(t)$ adalah analog dinamis dari negatif fungsi gangguan $D\{p_j\}$ dari bagian sebelumnya. Dengan kata lain, $H(t)$ diharapkan berhubungan dengan negatif dari entropi.

Untuk membuktikan Persamaan. (15.39), pertama-tama kita membedakan Persamaan. (15.38) untuk mendapatkan

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3 v_1 \frac{\partial f(\mathbf{v}_1, t)}{\partial t} [1 + \ln f(\mathbf{v}_1, t)]. \quad (15.40)$$

Kemudian kita mengganti turunan waktu f dari persamaan Boltzmann untuk mendapatkan

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{a^2}{4} \int d^3 v_1 \int d^3 v_2 \int d\Omega \{ |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [f(\mathbf{v}'_2, t) f(\mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{v}_2, t) f(\mathbf{v}_1, t)] \} [1 + \ln f(\mathbf{v}_1, t)]. \quad (15.41)$$

Karena simetri bagian dari integrand dalam tanda kurung $\{ \}$, kita bisa mendapatkan yang sama hasil dengan menukar \mathbf{v}_1 dan \mathbf{v}_2 . Jadi integrand juga bisa ditulis

$$\{ |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [f(\mathbf{v}'_2, t) f(\mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{v}_2, t) f(\mathbf{v}_1, t)] \} [1 + \ln f(\mathbf{v}_2, t)]. \quad (15.42)$$

Menambahkan hasil ini dan membaginya dengan 2 memberikan

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{a^2}{4} \int d^3 v_1 \int d^3 v_2 \int d\Omega \frac{1}{2} \{ |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [f(\mathbf{v}'_2, t) f(\mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{v}_2, t) f(\mathbf{v}_1, t)] \} [2 + \ln f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}_2, t)]. \quad (15.43)$$

Selanjutnya kita menukar prima dengan kecepatan yang belum diberi primer tetapi ingat bahwa $|\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1| = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1|$ dan $d^3 \mathbf{v}'_1 d^3 \mathbf{v}'_2 = d^3 \mathbf{v}_1 d^3 \mathbf{v}_2$. Jadi, integrand dalam Persamaan. (15.43) dapat ditulis

$$\frac{1}{2} \{ |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [f(\mathbf{v}_2, t) f(\mathbf{v}_1, t) - f(\mathbf{v}'_2, t) f(\mathbf{v}'_1, t)] \} [2 + \ln f(\mathbf{v}'_1, t) f(\mathbf{v}'_2, t)]. \quad (15.44)$$

Dengan menambahkan bentuk yang diberikan oleh Persamaan. (15.43) dan (15.44) dan sekali lagi membaginya dengan 2, kita dapatkan

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{a^2}{4} \int d^3 v_1 \int d^3 v_2 \int d\Omega \frac{1}{4} \{ |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [f(\mathbf{v}'_2, t) f(\mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{v}_2, t) f(\mathbf{v}_1, t)] \} [\ln f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}_2, t) - \ln f(\mathbf{v}'_1, t) f(\mathbf{v}'_2, t)]. \quad (15.45)$$

Integrand dari Persamaan. (15.45) memiliki bentuk $(x - y)(\ln y - \ln x) \leq 0$ untuk x dan y positif, dengan persamaan hanya berlaku untuk $x = y$. Oleh karena itu, Persamaan. (15.39) terbukti. Pada

$$f_0(\mathbf{v}'_1) f_0(\mathbf{v}'_2) = f_0(\mathbf{v}_1) f_0(\mathbf{v}_2).$$

kesetimbangan, $dH / dt = 0$ dan fungsi distribusi $f(v, t)$ menjadi independen waktu, jadi kami menetapkan dengan $f_0(v)$, menghasilkan kondisi ekuilibrium

$$(15.46)$$

Dengan mengambil logaritma dari Persamaan. (15.46), kami dapatkan

$$\ln f_0(v'_2) + \ln f_0(v'_1) = \ln f_0(v_2) + \ln f_0(v_1), \tag{15.47}$$

yang terlihat seperti kondisi konservasi untuk beberapa properti bola 1 dan 2 sebelum dan setelah tabrakan. Ini harus terkait dengan kekekalan energi dan momentum selama tabrakan.

Contoh Soal 15.3. Tunjukkan Persamaan itu. (15.47) dipenuhi oleh fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann

$$M(\mathbf{v} - \mathbf{v}_r) = A \exp[-(m/2k_B T)(\mathbf{v} - \mathbf{v}_r)^2]; \quad A = [m/(2\pi k_B T)]^{3/2}, \tag{15.48}$$

dimana v_r adalah kecepatan referensi. Ini adalah sedikit generalisasi dari Persamaan. (19,70) yang kami peroleh kemudian untuk kasus $v_r = 0$.

Solusi 15.3. Kami mengganti Persamaan. (15.48) ke Persamaan. (15.47). Kuantitas $2 \ln A$ muncul di keduanya sisi dan dapat dibatalkan. Kemudian kita membagi kedua sisi dengan $-(m / 2k_B T)$ untuk mendapatkan $(v'_2 - v_r)^2 + (v'_1 - v_r)^2 = (v_2 - v_r)^2 + (v_1 - v_r)^2$. Mengalikan kuadrat dan membatalkan v_r^2 memberi

$$(v'_1)^2 + (v'_2)^2 + 2\mathbf{v}_r \cdot (\mathbf{v}'_2 + \mathbf{v}'_1) = (v_1)^2 + (v_2)^2 + 2\mathbf{v}_r \cdot (\mathbf{v}_2 + \mathbf{v}_1). \tag{15.49}$$

Dalam Persamaan. (15.49), suku kuadrat dihilangkan dengan kekekalan energi, Persamaan. (15.25), dan persyaratannya putus-putus menjadi v_r batal dengan kekekalan momentum, Persamaan. (15.26).

Pada zaman Boltzmann, ada banyak keberatan terhadap teorema Eta-nya dengan alasan bahwa persamaan mekanika klasik tidak berubah dalam pembalikan waktu. Apa yang tidak diakui, bagaimanapun, adalah bahwa asumsi Boltzmann tentang kekacauan molekuler, $f(v_1, v_2, t) = f(v_1, t) f(v_2, t)$, (Stosszahlansatz dalam bahasa Jerman, yang secara harfiah berarti frekuensi tabrakan Asumsi) adalah asumsi statistik, bukan berdasarkan mekanika. Untuk pembahasan rinci, lihat [53, hal. 20]. Asumsi kekacauan molekuler, bukan mekanika deterministik, menyebabkan sistem berevolusi ke keadaan yang lebih memungkinkan. Teorema Eta seperti yang disajikan di sini harus dianggap sebagai demonstrasi untuk sistem sederhana ada fungsi $-H(t)$, diberikan oleh negatif Persamaan. (15.38), itu hanya bisa peningkatan waktu untuk sistem terisolasi, yang tentu saja akan memiliki energi yang konstan. Ini fungsi memiliki karakteristik yang sama yang kita anggap sebagai fungsi termodinamika S , entropi, yang hanya dapat meningkat untuk sistem terisolasi yang berubah dari satu keadaan yang lain. Perhatikan juga bahwa $-H(t)$ memiliki struktur yang sama dengan fungsi gangguan $D\{qj\}$ yang diberikan dengan Persamaan. (15.11). Oleh karena itu, Teorema Eta menunjukkan asumsi molekuler kekacauan membawa evolusi ke keadaan yang lebih mungkin. Ini bukan pengganti yang kedua hukum termodinamika, yang merupakan entropi dari sistem termodinamika terisolasi didalilkan untuk meningkat, tunduk pada batasan internal apa pun, hingga mencapai maksimumnya nilai yang mungkin pada kesetimbangan. Validitas hukum kedua dapat didukung oleh statistik analisis sistem yang lebih kompleks, tetapi pada akhirnya bersandar pada kesepakatan dengan eksperimen.

Ensemble Mikrokanonis

Pendekatan umum mekanika statistik didasarkan pada gagasan ansambel. Sebuah ensemble adalah kumpulan imajiner dari keadaan mikro yang kompatibel dengan yang ditentukan keadaan makro dari sistem termodinamika. Sebuah makrostate ditentukan dengan memberikan lengkap set variabel keadaan makroskopik. Jumlah variabel negara yang perlu dibentuk satu set lengkap tergantung pada kompleksitas sistem; biasanya hanya sedikit yang diperlukan. Anggota (keadaan mikro) dari ansambel berbeda satu sama lain secara mikroskopis dan biasanya jumlahnya sangat besar, mendekati tak terhingga dalam batas termodinamika.

Setiap keadaan mikro yang membentuk ansambel terjadi dengan probabilitas yang bergantung pada kumpulan variabel keadaan makroskopik mana yang digunakan untuk menentukan keadaan makro. Ini probabilitas dipilih sehingga ensemble mewakili, dalam arti statistik, keadaan makro. Secara khusus, ansambel dipilih sedemikian rupa sehingga rata-rata dari jumlah terukur yang dihitung dengan menggunakannya akan menghasilkan perwakilan nilai dari keadaan makro. Pendekatan seperti itu diperlukan dalam mekanika statistik karena spesifikasi dari suatu keadaan makro merupakan informasi yang tidak lengkap.

Kami percaya bahwa mekanika kuantum pada akhirnya mengatur semua sistem, meskipun klasik Mekanika adalah pendekatan yang baik untuk beberapa tujuan. Oleh karena itu, kami mengidentifikasi keadaan mikro suatu sistem dalam kesetimbangan dengan sekumpulan keadaan kuantum stasioner dari sistem itu. Karena kita menentukan sistem makroskopis dengan sejumlah kecil variabel keadaan, kita tidak bisa mengetahui fungsi gelombang total dari sistem, yang merupakan pengetahuan khusus dari kombinasi linier (bergantung waktu) dari status stasionernya; keadaan seperti itu disebut keadaan murni. Yang akan kita ketahui untuk sistem dalam kesetimbangan adalah sekumpulan probabilitas status stasionernya. Kami akan menunda deskripsi mekanik kuantum formal semacam itu sistem kuantum hingga Bab 26 di mana kami memperkenalkan operator kepadatan dan menggunakannya untuk menggambarkan keadaan murni dan keadaan statistik, juga dikenal sebagai keadaan campuran. Sampai saat itu, itu akan terjadi cukup untuk mengetahui hanya set probabilitas dari status stasioner dari sebuah ensemble.

Sistem klasik digambarkan dengan spesifikasi koordinat dan momenta setiap partikel dalam sistem pada waktu tertentu. Seiring berjalannya waktu, partikel akan bergerak dan sistem dapat dibayangkan untuk berkembang melalui keadaan mikro lain yang kompatibel dengan himpunan variabel keadaan makroskopik tertentu. Jelas ada kontinum seperti itu keadaan mikro, yang jumlahnya tidak terbatas. Oleh karena itu, untuk sistem klasik itu hanya akan mungkin untuk menentukan fungsi kepadatan probabilitas untuk hypervolume fase tertentu ruang (ruang semua koordinat dan momena) karena kemungkinan memiliki tertentu microstate klasik akan menjadi 0.

Dalam bab ini, kami menyajikan ansambel mikrokanonis yang dapat diterapkan sistem terisolasi yang keadaan makronya ditentukan oleh energi total dan variabel makro ekstensif tambahan, seperti volume dan jumlah partikel, yang semuanya merupakan satu set lengkap. Ansambel ini secara teoritis penting tetapi praktis kegunaannya terbatas karena kompleksitas penghitungan yang diperlukan untuk

menghitung negara mikro. Di bab selanjutnya, kami akan memperkenalkan ansambel lain yang lebih berguna seperti ansambel kanonik, di mana suhu, bukan energi, ditentukan, dan grand ansambel kanonik di mana suhu bukannya energi dan potensial kimia sebagai gantinya jumlah partikel ditentukan.

16.1 Hipotesis Dasar Mekanika Statistik

Untuk sistem termodinamika terisolasi, kami menganggap semua keadaan mikro kompatibel dengan makrostate. Demi ilustrasi, kita akan menentukan keadaan makro ini dengan total energinya E , volumenya V , dan jumlah partikelnya N ; sistem yang lebih kompleks dapat ditangani dengan menambahkan variabel status tambahan yang luas, menentukan subsistem, dll. Kami menganggap milik kami sistem yang akan diatur oleh mekanika kuantum dan karenanya mengasosiasikan setiap keadaan mikro dengan keadaan kuantum stasioner untuk besaran tertentu E , V , N . Karena sistem kami makroskopis, perbedaan antara tingkat energi E dan salah satu partikelnya sangat besar dibandingkan dengan perbedaan antara tingkat energi sebuah partikel. Jadi, ada degenerasi masif dan karenanya sejumlah besar keadaan mikro untuk setiap negara makro. Ini ensemble biasanya disebut sebagai ansambel mikrokanonis.

Hipotesis fundamental adalah bahwa setiap keadaan mikro termodinamika terisolasi sistem yang kompatibel dengan keadaan makro tertentu dari sistem tersebut kemungkinannya sama. Jika Ω adalah jumlah total microstate yang kompatibel untuk makrostate tertentu, lalu probabilitas dari setiap microstate adalah $1 / \Omega$.

Ini mengikuti dari hipotesis ini bahwa nilai yang diharapkan y dari setiap properti y dari sistem diberikan oleh

$$\langle y \rangle = (1/\Omega) \sum_{\nu} y_{\nu}, \tag{16.1}$$

di mana y_{ν} adalah nilai y dalam keadaan mikro dengan label ν . Selanjutnya, entropi sistem didefinisikan sebagai

$$S = k_B \ln \Omega, \tag{16.2}$$

dengan k_B adalah konstanta Boltzmann. Persamaan (16.2) persis dengan fungsi yang diberikan oleh Persamaan. (15.14) yang didasarkan pada fungsi gangguan $D \{p_i\}$ untuk kasus $p_i = 1 / \Omega$. Itu mitra klasik untuk Persamaan. (16.2) diusulkan oleh Boltzmann dan akan dibahas di bab selanjutnya.

Karena S adalah fungsi yang meningkat secara monoton dari Ω , pemaksimalan Ω konsisten dengan hukum kedua termodinamika, yang menurutnya S untuk sistem yang terisolasi adalah maximum at equilibrium, with respect to variations of its internal extensive parameters and subject to any internal constraints. To better illustrate what this means, we consider a composite system made up of two subsystems with energies E_1 and E_2 , volumes V_1 and V_2 , and particle numbers N_1 and N_2 . Furthermore, we assume that the subsystems are very weakly interacting and statistically independent so that $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$, where the total quantities $E = E_1 + E_2$, $V = V_1 + V_2$, and $N = N_1 + N_2$. So even with E , V , and N held constant, (E, V, N, E_1, V_1, N_1) still depends on the partitioning of energy, volume, and particle numbers between the two subsystems. Since $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$, the total entropy is simply additive, resulting in

$$\tag{16.3}$$

Dengan E , V , N , V_1 , dan N_1 tetap konstan, memaksimalkan \ln terhadap E_1 menghasilkan

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln(\Omega_1) + k_B \ln(\Omega_2) = S_1 + S_2. \tag{16.4}$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E_1} = \frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} + \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_1} = \frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} - \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} = 0.$$

Tapi $(1/\Omega_1) \partial \Omega_1 / \partial E_1 = (1 / k_B) \partial S_1 / \partial E_1 = T_1 / k_B$ dan demikian pula $(1/\Omega_2) \partial \Omega_2 / \partial E_2 = T_2 / k_B$, jadi

Persamaan. (16.4) setara dengan persamaan suhu absolut, $T_1 = T_2$. Demikian pula, pemaksimalan sehubungan dengan V_1 memberikan persamaan tekanan, dan pemaksimalan sehubungan dengan N_1 memberikan persamaan potensial kimia. Jika suatu sistem tidak dapat diuraikan menjadi subsistem yang secara statistik independen, Ω tidak akan menjadi faktor dan akan sulit untuk menghitung keadaan mikro, tetapi pemaksimalan Ω dan karenanya S akan tetap menjadi kriteria yang valid untuk keseimbangan.

Pertimbangan paragraf sebelumnya masih berlaku jika kedua subsistem sebenarnya merupakan bagian dari sistem yang sama yang pada awalnya terisolasi satu sama lain oleh batasan yang melarang pertukaran energi, volume, dan nomor mol. Kemudian $\Omega = \Omega'(E', V', N') \Omega''(E'', V'', N'')$. Karena batasan ini secara bertahap dikurangi, setiap subsistem dapat melanjutkan melalui serangkaian keadaan ekuilibrium sampai $\Omega = \Omega' \Omega''$ dimaksimalkan. Karena itu kita dapat mengatakan Ω itu sebanding dengan probabilitas keadaan makro. Kuantitas $1 / \Omega$ adalah probabilitas setiap keadaan mikro dari ensemble yang mewakili keadaan makro tersebut. Untuk dukungan lebih lanjut Ω yang proporsional dengan probabilitas keadaan makro, pembaca merujuk ke Bagian 19.1.3 di mana jumlah cara W_{ens} membangun ansambel dari anggota, yang masing-masing berada dalam satu status eigen i , terkait dengan probabilitas P_i terjadinya eigenstate itu dalam ensemble. Jika setiap anggota ansambel memiliki energi yang sama, seperti energi untuk ansambel mikrokanonis, W_{ens} akan menjadi maksimum bila semua probabilitasnya sama. Lihat juga Bab 22 di mana entropi dari setiap ansambel dibahas dalam hal memaksimalkan probabilitas. Apalagi sejak S diberikan oleh Persamaan. (16.2) sebanding dengan nilai maksimum dari fungsi gangguan $D\{q_i\}$ yang diberikan oleh Persamaan. (15.11), keadaan makro dengan entropi maksimum, dan karenanya maksimum, Ω adalah keadaan ketidakaturan maksimum, setara dengan keadaan dengan kandungan informasi minimum, kompatibel dengan batasan.

Dalam beberapa buku tentang mekanika statistik, ada upaya untuk membenarkan asumsi fundamental probabilitas yang sama dari setiap mikrostatis yang kompatibel dari pertimbangan lain. Ide dasar untuk sistem klasik, lihat Landau dan Lifshitz [7], adalah makroskopik Sistem dalam kesetimbangan diasumsikan berkembang dalam waktu melalui ruang fase sehingga ia mengunjungi setiap volume ruang fase yang diizinkan dengan probabilitas yang sama. Ini terkadang disebut **file hipotesis ergodik**. Analog kuantum akan mengasumsikan bahwa setiap keadaan mikro adalah dikunjungi dengan probabilitas yang sama selama waktu τ yang panjang dibandingkan dengan beberapa karakteristik waktu relaksasi. Pengukuran beberapa sifat fisik sistem termodinamika diberikan oleh rata-rata waktu formulir

$$\bar{y} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau y(t) dt. \tag{16.5}$$

Jadi, rata-rata waktu akan sama dengan rata-rata ansambel, yaitu,

$$\langle y \rangle = \bar{y} \tag{16.6}$$

untuk sistem dalam kesetimbangan. Dalam buku ini, kami akan menganggap Persamaan itu. (16.6) benar. Yang terakhir analisis, Persamaan. (16.1), (16.2), dan (16.6) adalah hipotesis yang telah dibebankan di bawah pengujian percobaan. Dalam Bab 26, kami memperkenalkan operator kepadatan statistik dan memberikan lebih banyak diskusi rinci tentang rata-rata ansambel dan rata-rata waktu dalam konteks kuantum mekanika.

Di bawah kondisi di mana sistem makroskopik dapat dijelaskan kira-kira oleh satu set partikel N yang mematuhi mekanika klasik, kami tidak memiliki akses ke konsep status kuantum stasioner. Sebagaimana dibahas di bab berikutnya, kami menganggap Ω menjadi sebanding dengan volume ruang fase (volume ruang momentum kali volume ruang sebenarnya) dalam cangkang tipis di dekat

permukaan hip yang sesuai dengan energi total, E . Ternyata volume cangkang itu sendiri tidak penting. Memang, isolasi sistem hanyalah sebuah idealisasi dan oleh karena itu sebuah perkiraan, jadi akan selalu ada ketidakpastian kecil dalam energinya. Landau dan Lifshitz [7] mengacu pada sistem seperti itu kuasi-terisolasi. Namun demikian, untuk akhirnya setuju dengan mekanika kuantum, itu perlu untuk mengasumsikan bahwa jumlah keadaan mikro dalam elemen volume $(d_p d_q / \hbar)^{3N}$ diberikan oleh $(d_p d_q / h)^{3N}$ dengan h adalah konstanta Planck. Ini adalah resep buatan yang tidak memiliki dasar nyata dalam mekanika klasik, yang konstanta Planck secara efektif 0.

Ansambel mikrokanonis mudah didefinisikan tetapi sangat sulit digunakan karena kesulitan dalam membuat katalog dan menghitung keadaan mikro yang kompatibel dengannya spesifikasi keadaan makro. Untuk sistem sederhana hal ini dimungkinkan, seperti yang akan kami gambarkan untuk subsistem dua negara, osilator harmonik sederhana dan gas ideal. Nilai utama ansambel mikrokanonis adalah kepentingan teoretisnya, dan kita akan menggunakannya nanti mendapatkan ansambel kanonik dan ansambel kanonik agung yang lebih banyak lagi penurut.

16.2 Two-State Subsystems

Kami menganggap sistem yang terdiri dari N subsistem (partikel) tetap dalam padatan, masing-masing memiliki dua keadaan kuantum yang sesuai dengan tingkat energi non-degenerasi, 0 dan ε . Partikelnya diasumsikan identik kecuali lokasinya (posisinya dalam padatan) yang membuat mereka dapat dibedakan. Mungkin menganggap setiap partikel memiliki sistem kuantum berputar 1/2 dalam kondisi yang memiliki dua status "spin up" dan "spin down" energi yang berbeda, mungkin karena medan magnet yang diterapkan secara eksternal. Partikelnya diasumsikan berinteraksi sangat lemah, sehingga energi interaksinya dapat diabaikan tetapi tetap cukup untuk memungkinkan mereka mencapai ekuilibrium satu sama lain.

Jika kita mempertimbangkan kondisi kuantum dari sistem di mana partikel M berada dalam status dengan energi ε , energi total keadaan kuantum itu adalah $E = M\varepsilon$ dan jumlah keadaan mikro (kemerossotannya) adalah

$$\Omega(N, E) = \frac{N!}{(N - M)!M!} = g(N, M). \quad (16.7)$$

Besaran $g(N, M)$ kadang-kadang disebut **fungsi multiplisitas**. Jadi

$$S = k_B \ln \Omega = k_B [\ln N! - \ln(N - M)! - \ln M!]. \quad (16.8)$$

Dengan menggunakan dua suku pertama dalam pendekatan Stirling dalam bentuk Persamaan. (A.1), kami dapatkan

$$S \sim k_B [N \ln N - (N - M) \ln(N - M) - M \ln M]. \quad (16.9)$$

Perhatikan bahwa istilah kedua dalam pendekatan Stirling (lihat Lampiran A) tidak memberikan kontribusi ke hasil ini karena pembatalan persis. Istilah lain dalam perkiraan Stirling telah dijatuhkan karena akan menyebabkan hasil sub-ekstensif dari order $\ln N$ atau lebih kecil.

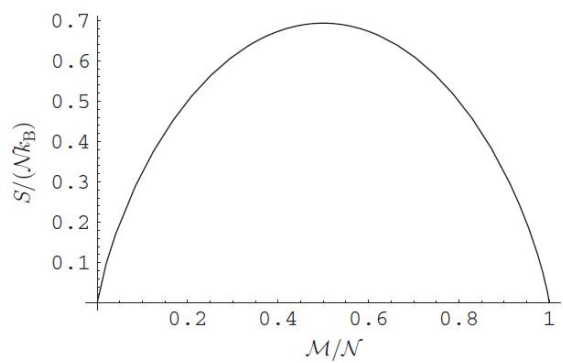
Untuk melihat bahwa entropi diberikan oleh Persamaan. (16.9) adalah fungsi ekstensif, kita dapat menuliskannya persamaan

$$S = -Nk_B [(1 - M/N) \ln(1 - M/N) + (M/N) \ln(M/N)], \quad (16.10)$$

di mana substitusi $M = E / \varepsilon$ menghasilkan persamaan fundamental, $S(E, N)$, dari sistem. Rasio $M / N = E / (\varepsilon N)$ merupakan variabel intensif, sehingga berbentuk Persamaan. (16.10) menunjukkan itu menjadi produk dari kuantitas N yang ekstensif dan kuantitas intensif dalam persegi tanda kurung, yang

menunjukkan secara eksplisit bahwa S sangat luas. Ini tidak terlihat dari Persamaan. (16,9) karena ekspresi seperti $N \ln N$ tidak ekstensif.

Gambar 16–1 menunjukkan plot $S / (Nk_B)$ versus M/N . Untuk kenyamanan kami tunjukkan terus menerus kurva, meskipun hanya nilai integer dari M yang diperbolehkan. Ini dibenarkan karena N adalah sangat besar, mungkin orde 10^{20} , jadi perubahan M/N berorde 10^{-20} saat M berubah dengan persatuan. Kami mengamati bahwa kurva itu simetris tentang maksimumnya, yang terjadi pada $M / N = 1/2$. Ini memiliki kemiringan positif untuk $M / N \leq 1/2$, kemiringan nol untuk $M = 1/2$, dan negatif



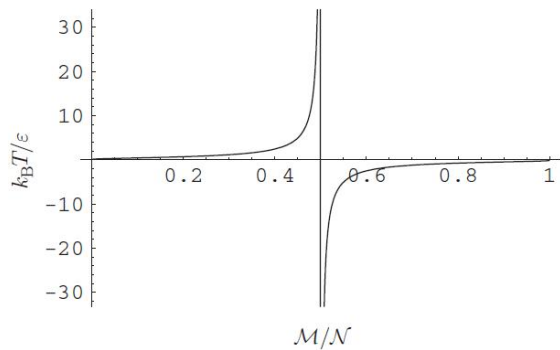
GAMBAR 16–1 Entropi tanpa dimensi $S / (Nk_B)$ versus energi tanpa dimensi $M / N = E / (N\varepsilon)$ untuk sistem dua keadaan menurut Persamaan. (16.10). Porsi kurva untuk $M / N > 1/2$ sesuai dengan suhu negatif, yang berarti tidak mewakili keadaan kesetimbangan dalam termodinamika.

kemiringan untuk $M / N > 1/2$. Seperti yang akan kita lihat selanjutnya, kemiringan ini sebanding dengan $1 / T$ jadi hanya $0 < M / N < 1/2$ yang sesuai dengan suhu terbatas positif. Memang, $M / N = 1/2$ sesuai dengan $T = \infty$. Kisaran nilai $1/2 < M / N < 1$ sesuai dengan negatif suhu, yang tidak diperbolehkan dalam termodinamika.

Karena M merupakan variabel yang hampir kontinu, kita dapat menghitung suhu absolut sebagai turunan,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N = k_B \frac{dM}{dE} \left(\frac{\partial \ln g}{\partial M}\right)_N = -\frac{k_B}{\varepsilon} \ln\left(\frac{M/N}{1 - M/N}\right). \tag{16.11}$$

Gambar 16–2 menunjukkan plot $k_B T / \varepsilon$ sebagai fungsi M / N . Kami melihat bahwa hanya kisaran $M / N < 1/2$ mengarah ke nilai positif T , seperti yang diantisipasi di atas. Persamaan (16.11) bisa diselesaikan untuk menghasilkan



GAMBAR 16–2 Suhu tanpa dimensi $k_B T / \varepsilon$ versus energi tanpa dimensi $M / N = E / (N\varepsilon)$ untuk sistem dua keadaan menurut Persamaan. (16.11). Hanya nilai positif T yang signifikan secara termodinamika dan ini sesuai $M / N < 1/2$. Lihat Gambar 16–3 untuk resolusi yang lebih baik dari bentuk di dekat $T = 0$.

$$p_1 := \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\varepsilon/k_B T)}{1 + \exp(-\varepsilon/k_B T)} \quad (16.12)$$

untuk probabilitas p_1 pendudukan negara bagian ε . Probabilitas pendudukan keadaan dasar adalah

$$p_0 := \frac{\mathcal{N} - \mathcal{M}}{\mathcal{N}} = 1 - p_1 = \frac{1}{1 + \exp(-\varepsilon/k_B T)}. \quad (16.13)$$

Kuantitas $\exp(-\varepsilon/k_B T)$ disebut sebagai **faktor Boltzmann**; itu sangat kecil untuk suhu rendah dan hampir sama dengan 1 pada suhu yang sangat tinggi. Jadi, pada suhu yang sangat tinggi, $p_0 = p_1 = 1/2$ dan level memiliki populasi yang sama, kondisi yang dikenal sebagai ekuipartisi. Nilai negatif T sesuai dengan keadaan nonequilibrium di mana populasi berada terbalik, yaitu $p_1 > p_0$. Keadaan seperti itu tidak terjadi secara alami pada ekuilibrium tetapi bisa terjadi dibawa oleh "pemompaan" dari negara bagian atas dari beberapa keadaan yang lebih tinggi yang meluruh, sebagai mungkin terjadi di laser.

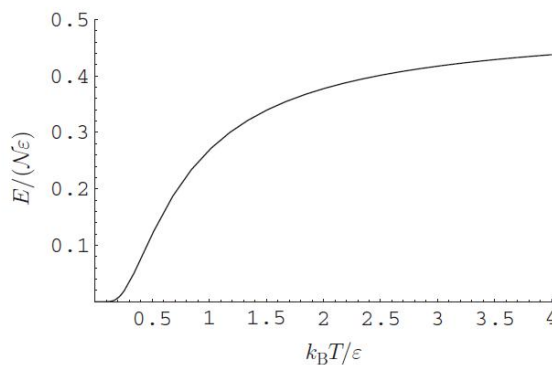
Substitusi $M = E/\varepsilon$ ke dalam Persamaan. (16.12) memberikan energi sistem sebagai fungsi suhu, yaitu

$$E = \mathcal{N}\varepsilon \frac{\exp(-\varepsilon/k_B T)}{1 + \exp(-\varepsilon/k_B T)}. \quad (16.14)$$

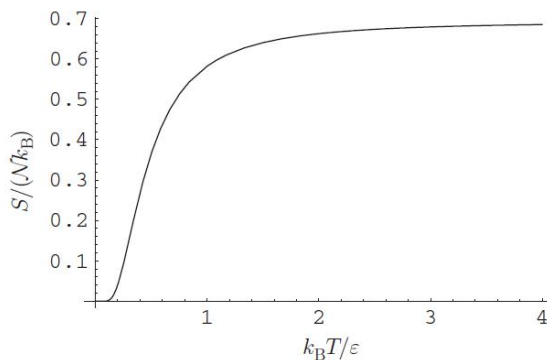
Saat T meningkat dari 0, energi meningkat dari 0 menjadi $N\varepsilon/2$, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 16–3. Sebuah ekspresi entropi sebagai fungsi suhu dapat diperoleh dengan substitusi Persamaan. (16.12) dan (16.13) menjadi Persamaan. (16.10) untuk mendapatkan

$$S = -\mathcal{N}k_B(p_0 \ln p_0 + p_1 \ln p_1). \quad (16.15)$$

Plot S versus T ditunjukkan pada Gambar 16–4. Ketika T meningkat dari 0, kita melihat bahwa S meningkat dari 0, sesuai dengan hukum ketiga termodinamika, dan menjadi sama ke $Nk_B \ln 2$ pada suhu yang sangat tinggi.



GAMBAR 16–3 Energi tak berdimensi $E/(N\varepsilon)$ versus suhu tak berdimensi $k_B T/\varepsilon$ untuk sistem dua keadaan menurut Persamaan. (16.14). Pada $T = 0$, semua partikel berada dalam keadaan dasar. Sebagai $T \rightarrow \infty$, status menjadi sama diisi sehingga energi rata-rata per partikel adalah $\varepsilon/2$.



GAMBAR 16–4 Entropi tak berdimensi $S / (Nk_B)$ versus suhu tak berdimensi $k_B T / \varepsilon$ untuk sistem dua keadaan menurut Persamaan. (16.15). Pada $T = 0$, semua partikel dalam keadaan dasar dan $S = 0$. Sebagai $T \rightarrow \infty$, keadaan menjadi berpenduduk sama sehingga $S/(Nk_B) \rightarrow \ln 2 = 0,693$.

Kasus subsistem dua negara cukup sederhana sehingga seseorang dapat menghitung secara eksplisit hubungan antara fungsi multiplisitas dari dua subsistem dan multiplisitas fungsi dari sistem gabungan yang dihasilkan ketika subsistem ini digabungkan dan mencapai kesetimbangan termal. Dalam buku mereka *Thermal Physics* [6], Kittel dan Kroemer menunjukkan bahwa fungsi multiplisitas untuk sistem spin sangat memuncak pada nilai $s = 0$ di mana $s = N / 2 - M$ disebut spin eksek dari keadaan dasar. Jadi, $2s$ adalah angka tersebut dari putaran di status dasar ("putaran") dikurangi jumlah putaran di negara bagian yang memiliki energi yang lebih tinggi ("spin down"). Ketika dua subsistem spin digabungkan dan muncul kesetimbangan termal, sistem gabungan akan memiliki fungsi multiplisitas yang bergantung di wilayah sempit tumpang tindih antara puncak tinggi subsistem. Kami mengikuti Kittel dan Kroemer dan melakukan perhitungan ini secara lebih rinci di Lampiran D di mana kami juga menunjukkan secara eksplisit aditif entropi ketika dua sistem seperti itu digabungkan.

Contoh Soal 16.1. Pertimbangkan sistem terisolasi yang memiliki energi E dan terdiri dari N subsistem yang identik tetapi dapat dibedakan, masing-masing memiliki dua tingkat energi yang merosot. Satu tingkat memiliki energi 0 dan degenerasi d_0 dan tingkat lainnya memiliki energi ε dan degenerasi d_1 . Gunakan ansambel mikrokanonis untuk menghitung entropi dari sistem ini dan kemudian hitung suhu dan kemungkinan pekerjaan tingkat dengan energi ε .

Solusi 16.1. Jika $M = E / \varepsilon$ adalah banyaknya partikel pada level yang berenergi ε , maka fungsi multiplisitas adalah

$$\Omega_d(N, E) = \frac{N!}{(N - M)!M!} (N - M)^{d_0} (M)^{d_1}. \quad (16.16)$$

Jadi entropi diberikan oleh

$$S/k_B = N \ln N - (N - M) \ln(N - M) - M \ln M + (N - M) \ln d_0 + M \ln d_1. \quad (16.17)$$

Suhu ditentukan oleh

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \Omega_d}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon} \ln \left[\frac{(N - M)d_0}{M d_1} \right], \quad (16.18)$$

yang dapat diselesaikan untuk M untuk memberikan probabilitas yang dibutuhkan

$$\frac{M}{N} = \frac{d_1 \exp(-\varepsilon/k_B T)}{d_0 + d_1 \exp(-\varepsilon/k_B T)}. \quad (16.19)$$

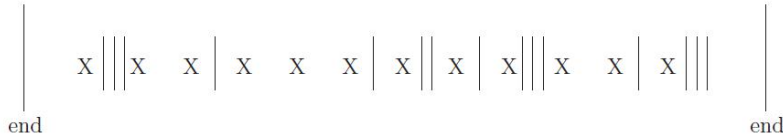
Bentuk hasil ini dapat dipahami dengan menggunakan ansambel kanonik, Bab 19.

16.3 Harmonic Oscillators

Kami menganggap sistem osilator harmonik N , masing-masing tetap dalam padatan dan memiliki tak terbatas jumlah tingkat energi non-regenerasi $\varepsilon_n = n\varepsilon = n\hbar\omega$ dimana bilangan bulat $n = 0, 1, 2, \dots$. Simbol $\hbar = h / 2\pi$, di mana $h = 6.626069 \times 10^{-34} J s$ adalah konstanta Planck, diucapkan "H-bar" dan sering muncul dalam persamaan mekanika kuantum. Itu ada nilainya $\hbar = 1,054572 \times 10^{-34} J s = 1,054572 \times 10^{-27} erg s$. Konstanta terkait yang berguna adalah $\hbar/k_B = 7.638234 K s$. Lihat <http://physics.nist.gov/cuu/constants> untuk rekomendasi internasional terbaru nilai konstanta fisik. Kami menganggap kondisi makro dari sistem energi total $E = M\varepsilon$ dan menunjukkan fungsi multiplisitas untuk keadaan ini dengan $g_H(N, M)$.

Kita dapat menghitung g_H melalui perangkat berikut yang diilustrasikan pada Gambar 16–5. Di antara ujung-ujung kotak yang tetap, kami menempatkan $N - 1$ partisi yang dapat dipindahkan. Partisi ini membagi file kotak menjadi N interval, setiap interval mewakili sebuah partikel. Jumlah simbol X dalam file interval menunjukkan energi partikel itu dalam satuan ε . Energi totalnya adalah $E = M\varepsilon$, dimana M adalah jumlah simbol X. Fungsi multiplisitas $g_H(N, M)$ adalah jumlah pengaturan berbeda dari simbol X dan partisi yang dapat dipindahkan, yaitu

$$\Omega(N, E) = \frac{(N - 1 + M)!}{(N - 1)!M!} = g_H(N, M). \quad (16.20)$$



GAMBAR 16–5 Diagram yang mengilustrasikan algoritme untuk menghitung fungsi multiplisitas untuk osilator harmonik. Di antara ujung-ujung kotak yang tetap (garis panjang) kami menempatkan $N - 1 = 15$ partisi yang dapat dipindahkan (garis pendek). Partisi ini membagi kotak menjadi $N = 16$ interval, masing-masing mewakili sebuah partikel. Jumlah simbol X dalam satu interval menunjukkan energi partikel itu dalam satuan ε . Energi totalnya adalah $E = M\varepsilon = 12\varepsilon$, dimana $M = 12$ adalah banyaknya simbol X. Seperti yang ditunjukkan, ada delapan partikel dengan energi 0, lima partikel dengan energi ε , dua partikel dengan energi 2ε , dan satu partikel dengan energi 3ε . Fungsi multiplisitas $g_H(N, M) = g_H(16, 12)$ adalah banyaknya susunan yang berbeda simbol X dan partisi yang dapat dipindahkan, yaitu $27! / (15! 12!) = 17.383.860$.

Hasil yang sama ini dapat diturunkan dengan menggunakan fungsi pembangkit, seperti yang ditunjukkan di bawah ini Bagian 16.3.1.

Untuk sistem termodinamika yang terdiri dari osilator harmonik N , entropinya adalah

$$S = k_B \ln g_H(N, M); \quad M = E/\varepsilon. \quad (16.21)$$

oleh karena itu

$$S = k_B [\ln(N - 1 + M)! - \ln(N - 1)! - M \ln M!]. \quad (16.22)$$

Sekali lagi kami menggunakan pendekatan Stirling dan konsisten dengan ini kami memperkirakan $N - 1 \approx N$ untuk mendapatkan

$$\begin{aligned} S &\sim k_B [(\mathcal{N} + \mathcal{M}) \ln(\mathcal{N} + \mathcal{M}) - \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{M} \ln \mathcal{M}] \\ &= -\mathcal{N} k_B \left[\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{N}} \ln \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{N} + \mathcal{M}} + \ln \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N} + \mathcal{M}} \right], \end{aligned} \quad (16.23)$$

dimana bentuk kedua menunjukkan bahwa S sangat luas.

Dengan demikian suhu absolut dapat dihitung dari

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\mathcal{N}} = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial E} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}} \right)_{\mathcal{N}} = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{\mathcal{N} + \mathcal{M}}{\mathcal{M}}, \quad (16.24)$$

di mana kita telah menggunakan bentuk Persamaan pertama. (16.23) untuk memudahkan perhitungan turunan dengan mengkalikan ke M . Oleh karena itu, Persamaan. (16.24) hasil

$$\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\exp(\varepsilon/k_B T) - 1}, \quad (16.25)$$

atau setara

$$E = \mathcal{N} \varepsilon \frac{1}{\exp(\varepsilon/k_B T) - 1}. \quad (16.26)$$

Karena M sama dengan jumlah dari jumlah sebenarnya dari bilangan kuantum n tunggal oscillator, bilangan kuantum rata-rata dari sebuah osilator diberikan oleh

$$\langle n(T) \rangle := \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\exp(\varepsilon/k_B T) - 1}. \quad (16.27)$$

Saat T meningkat dari 0, n meningkat sangat lambat dan cenderung ke nilai $k_B T / \varepsilon$ saat T menjadi besar. Karena osilator tertentu memiliki jumlah keadaan tak terhingga, n dan E terus berlanjut meningkat secara linier dengan T pada T besar. Faktanya, $E \approx N k_B T$ tidak bergantung pada ε untuk T besar. Ini konsisten dengan fakta bahwa energi termal rata-rata osilator harmonik klasik tidak tergantung pada frekuensi osilasinya, seperti yang akan dilihat nanti.

Dengan kembali ke Persamaan. (16.23), kita dapat menulis entropi di persamaan

$$S = -\mathcal{N} k_B \left[\ln \left(\frac{1}{1 + \langle n \rangle} \right) + \langle n \rangle \ln \left(\frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle} \right) \right]. \quad (16.28)$$

Ekspresi ini juga bisa ditulis dalam bentuk

$$S = -\mathcal{N} k_B \left[\ln(1 - e^{-x}) - \frac{x e^{-x}}{(1 - e^{-x})} \right], \quad (16.29)$$

dimana $x = \varepsilon / k_B T$. Saat T meningkat dari 0, S meningkat perlahan dari 0. Untuk T besar, x menjadi sangat kecil dan kami dapat memperluas Persamaan. (16.29) untuk mendapatkan

$$S \approx \mathcal{N} k_B [-\ln x + 1] = \mathcal{N} k_B [\ln(k_B T / \varepsilon) + 1]. \quad (16.30)$$

Jadi, karena ketersediaan tingkat energi yang tak terbatas dari osilator tertentu, the entropi terus meningkat dengan T . Lihat Bagian 18.3 untuk derivasi alternatif dan grafik yang relevan.

16.3.1 Generating Function

Seperti disebutkan di atas, kita dapat menurunkan fungsi multiplisitas $g_H(N, M)$, diberikan oleh Persamaan. (16.20) untuk osilator harmonik sederhana, dengan metode lain yang melibatkan pembangkit. Kami mengamati bahwa $g_H(N, M)$ adalah koefisien t^M dalam muai seri

$$\left(\sum_{j=0}^{\infty} t^j \right)^{\mathcal{N}} = (1 + t + t^2 + \dots)^{\mathcal{N}} = \sum_{\mathcal{M}} g_H(\mathcal{N}, \mathcal{M}) t^{\mathcal{M}}. \quad (16.31)$$

Tetapi

$$\sum_{j=0}^{\infty} t^j = \frac{1}{1 - t}, \quad (16.32)$$

jadi kita punya

$$g_H(\mathcal{N}, \mathcal{M}) = \frac{1}{\mathcal{M}!} \left(\frac{d}{dt} \right)^{\mathcal{M}} \left(\frac{1}{1 - t} \right)^{\mathcal{N}} \Big|_{t=0}. \quad (16.33)$$

Melakukan diferensiasi dan evaluasi yang diperlukan pada $t = 0$ dengan mudah menghasilkan Persamaan. (16.20).

Pada prinsipnya, metode ini juga dapat digunakan untuk subsistem yang memiliki jumlah terbatas menyatakan spasi yang sama dalam energi, tetapi hasilnya bisa jadi tidak praktis. Jadi, untuk dua state subsistem seseorang dapat menemukan koefisien t^M dalam pemuaian $(1 + t)^N$ yang mau mengarah segera ke Persamaan. (16.7). Untuk subsistem dengan tiga status dengan jarak yang sama, satu akan membutuhkan koefisien t^M dalam pemuaian $(1 + t + t^2)^N$.

16.4 Ideal Gas

Gas ideal monatomic adalah contoh **sistem yang identik dan tidak bisa dibedakan partikel** yang dapat diolah melalui ansambel mikrokanoik. Ini khususnya penting karena berfungsi sebagai penghubung antara mekanika statistik kuantum dan klasik statistik mekanik, seperti yang akan kita lihat di Bab 17. Atom-atom gas dibatasi dalam sebuah kotak volume V yang mereka bagikan. Oleh karena itu, pandangan makroskopis kami tentang sistem menghalangi pengetahuan atom mana yang menempati sub-volume tertentu dari kotak. Ini cukup berbeda dari kasus partikel identik dalam padatan yang pada dasarnya tidak bergerak dan dapat dibedakan berdasarkan posisi mereka.

Kemajuan penting dalam penghitungan yang tepat dari keadaan mikro tersebut dibuat oleh Gibbs di konteks mekanika statistik klasik. Untuk gas monatomik partikel N , Gibbs beralasan bahwa seseorang harus membagi volume ruang fase yang ditempati oleh partikel $N!$ untuk mengoreksi fakta bahwa ada $N!$ permutasi partikel yang tidak mengarah ke keadaan sistem yang dapat dibedakan secara makroskopik. Tanpa pembagian ini oleh $N!$, entropi yang dihitung bukanlah fungsi ekstensif, jadi pasti salah dan mengarah hingga inkonsistensi yang dikenal sebagai **paradoks Gibbs**. Seperti yang akan kita lihat, kita dapat menghitung dengan mudah keadaan partikel kuantum bebas N dalam kotak seolah-olah partikel itu dapat dibedakan. Jika kami menggunakan faktor koreksi Gibbs dari $1 / N!$ untuk mengoreksi hitungan ini, kami memperoleh entropi itu sangat luas. Ini memuaskan dan memberikan hasil yang baik untuk gas ideal pada suhu tinggi dan kepadatan rendah. Namun, ini bukanlah hasil mekanika kuantum yang benar di bawah yang lain kondisi. Untuk mendapatkan hasil mekanika kuantum yang benar, seseorang harus membangun sebuah total fungsi gelombang gas yang merupakan fungsi antisimetrik atau simetris aktif pertukaran dua partikel, tergantung apakah mereka fermion atau boson, masing-masing. Ini akan menghasilkan koreksi yang penting pada suhu rendah dan tinggi kepadatan jumlah. Kami menunda perawatan rinci dari efek statistik kuantum tersebut sampai Bagian 26.7. Di sini, kami hanya memberikan perawatan perkiraan berdasarkan koreksi Gibbs faktor.

16.4.1 Monatomic Ideal Gas with Gibbs Correction Factor

Kami memberikan perawatan pseudo-kuantum mekanik untuk gas ideal monatomik, termasuk Faktor koreksi gibbs. Kami menggunakan kondisi batas periodik dan fungsi gelombang juga fungsi eigen dari operator momentum. Untuk satu partikel bebas dalam kotak kubus volume V , fungsi gelombang adalah

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (16.34)$$

yang memuaskan

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}} \quad (16.35)$$

dengan $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / (2m)$. Di sini, $\hat{H} = \hat{p}^2 / 2m$, di mana $\hat{p} = (\hbar/i) \nabla$ adalah operator momentum. Untuk kondisi batas periodik, nilai \mathbf{k} yang diperbolehkan adalah

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{V^{1/3}} [n_x \hat{\mathbf{i}} + n_y \hat{\mathbf{j}} + n_z \hat{\mathbf{k}}], \quad (16.36)$$

dimana $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}}$ adalah vektor satuan Cartesian dan n_x, n_y, n_z adalah bilangan bulat positif dan negatif dan nol. Keadaan sebuah partikel energi ε terletak pada permukaan bola

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 2m\varepsilon V^{2/3} / \hbar^2. \quad (16.37)$$

Energi total E akan menjadi jumlah energi dari masing-masing partikel karena Partikel-partikel gas ideal, menurut definisi, tidak memiliki energi interaksi. Jumlah status kuantum untuk partikel yang dapat dibedakan N sama dengan jumlah yang diizinkan solusi untuk

$$\sum_{r=1}^{3N} n_r^2 = 2mE V^{2/3} / h^2 = R^2, \quad (16.38)$$

di mana $R := (2mE V^{2/3} / h^2)^{1/2}$ adalah radius tak berdimensi dari sebuah hipersfer dalam dimensi ruang $3N$. Solusi yang diizinkan adalah solusi yang setiap n_r nya positif atau bilangan bulat negatif atau nol. Tentu saja tidak ada solusi seperti itu kecuali R^2 adalah bilangan bulat, tetapi untuk menghindari teknis ini, kami sebenarnya akan menghitung solusi dalam cangkang tipis yang sesuai menjadi energi antara $E - \Delta E$ dan E , atau ekuivalen antara $R - \Delta R$ dan R , dimana $\Delta R / R \approx \Delta E / (2E)$.

Jumlah solusi untuk Persamaan. (16.38) untuk setiap radius yang kurang dari atau sama dengan R akan sama dengan volume V_R dari hipersfer yang diberikan oleh Persamaan. (16.38). Jelas volume ini akan menjadi proporsional dengan R^{3N} tetapi konstanta proporsionalitas akan bergantung pada dimensi $3N$ ruang. Derivasi sederhana diberikan oleh Pathria [8, hal. 504] dan menghasilkan

$$V_R = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} R^{3N} = V^N \frac{(mE/2\pi\hbar^2)^{3N/2}}{(3N/2)!}. \quad (16.39)$$

Di sini, $(3N/2)!$ harus diinterpretasikan sebagai fungsi gamma $(3N/2 + 1)$ jika N adalah bilangan bulat ganjil. Karena, bagaimanapun, $3N$ sangat besar, hampir semua solusi ini terletak di dekat permukaan hipersfer. Padahal, pecahan dari volume hipersfer itu terletak Dalam R permukaannya adil

$$\mathcal{F} := 1 - \left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)^{3N} \approx 1 - \exp(-3N\Delta R/R) \approx 1 - \exp(-3N\Delta E/2E). \quad (16.40)$$

Jumlah solusi untuk Persamaan. (16.38) di cangkang tipis dekat E karena itu

$$\Omega_0 = \mathcal{F}V_R = [1 - \exp(-3N\Delta E/2E)]V_R \approx V_R. \quad (16.41)$$

Jadi,

$$\ln \Omega_0 = \ln V_R + \ln[1 - \exp(-3N\Delta E/2E)] \approx \ln V_R - \exp(-3N\Delta E/2E). \quad (16.42)$$

Suku kedua jelas diabaikan, jadi substitusi Persamaan. (16.39) dan penggunaan Stirling perkiraan memberi

$$\ln \Omega_0 \approx \ln V_R \sim N \ln \left\{ V \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2}N, \quad (16.43)$$

pada dasarnya tidak tergantung pada pilihan yang masuk akal untuk E . Seperti yang ditunjukkan berikut ini contoh dan di tempat lain [8, hal. 17], hasil ini sama dengan yang akan diperoleh untuk gelombang fungsi yang hilang di dinding kotak.

Seseorang mungkin tergoda untuk menyamakan entropi dengan $k_B \ln 0$ tapi itu tidak benar karena $\ln 0$ bukanlah fungsi ekstensif. Argumen logaritma berisi rasio E / N yang intensif, tetapi juga mengandung V tanpa N . Untuk mendapatkan nilai yang dikoreksi untuk jumlah negara bagian, kami harus memperhitungkan fakta dalam mengamati sistem yang kami miliki tidak ada cara untuk membedakan partikel. Kami mengikuti Gibbs dan membagi 0 dengan jumlah negara dibedakan $N!$ untuk mendapatkan jumlah microstates yang dikoreksi

$$\Omega \approx \frac{\Omega_0}{N!} = V^N \frac{(mE/2\pi\hbar^2)^{3N/2}}{N!(3N/2)!}. \quad (16.44)$$

Jadi

$$S = k_B \ln \Omega \approx k_B [\ln \Omega_0 - \mathcal{N} \ln \mathcal{N} + \mathcal{N}] \quad (16.45)$$

(di mana perkiraan Stirling telah digunakan), yang menghasilkan

$$S = \mathcal{N} k_B \ln \left\{ \frac{V}{\mathcal{N}} \left(\frac{mE}{3\pi \hbar^2 \mathcal{N}} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \mathcal{N} k_B. \quad (16.46)$$

Entropi yang diberikan oleh Persamaan. (16.46) jelas merupakan fungsi ekstensif. Suhunya adalah diberikan oleh $1/T = (\partial S / \partial E)_{V, \mathcal{N}} = (3/2) \mathcal{N} k_B / E$, jadi dalam hal suhu kita dapat menulis entropi dalam bentuk

$$S = \mathcal{N} k_B \ln (n_Q / n) + \frac{5}{2} \mathcal{N} k_B, \quad (16.47)$$

Dimana

$$n_Q(T) := \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (16.48)$$

dikenal sebagai konsentrasi kuantum dan $n := \mathcal{N} / V$ adalah konsentrasi sebenarnya. Divisi dari Ω_0 oleh $\mathcal{N}!$ adalah perkiraan yang baik jika probabilitas beberapa pekerjaan status partikel tunggal dapat diabaikan. Jadi, Persamaan. (16.47) valid asalkan aktual konsentrasi n kecil dibandingkan dengan konsentrasi kuantum n_Q . Ini akan menjadi kasus pada suhu yang cukup tinggi dan kepadatan rendah dan akan ditanggung oleh analisis mekanik kuantum lengkap. Dari Persamaan. (16.46), kita dapat menghitung bahan kimianya potensi

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{N}} \right)_{E, V} = k_B T \ln (n / n_Q) = k_B T \ln [p / (n_Q k_B T)]. \quad (16.49)$$

Kuantitas $n_Q k_B T$ dapat dianggap sebagai tekanan kuantum. Perhatikan bahwa $(\partial S / \partial \mathcal{N})_{E, V} \neq (\partial S / \partial \mathcal{N})_{T, V}$ karena $E = (3/2) \mathcal{N} k_B T$. Di sisi lain, hubungan antara E dan T tidak melibatkan V untuk gas ideal. Dengan demikian tekanan gas ideal dapat dihitung dengan menahan baik E atau T konstan, menghasilkan

$$p/T = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\mathcal{N}, E} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\mathcal{N}, T} = \mathcal{N} k_B / V, \quad (16.50)$$

yang merupakan persamaan gas ideal state.

Contoh Soal 16.2 Tunjukkan gas ideal dalam kotak berbentuk persegi panjang parallelepiped dengan dimensi H, K, L yang mendapatkan hasil yang sama untuk Ω_0 seperti yang diberikan oleh Persamaan. (16.41) untuk kondisi batas periodik dan untuk kondisi batas yang gelombang fungsi $\psi = 0$ di dinding kotak.

Solusi 16.2. Kami masih memiliki $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$ dan untuk kondisi batas periodik,

$$\mathbf{k} = 2\pi \left[\frac{n_x}{H} \hat{\mathbf{i}} + \frac{n_y}{K} \hat{\mathbf{j}} + \frac{n_z}{L} \hat{\mathbf{k}} \right], \quad (16.51)$$

dimana n_x, n_y, n_z adalah bilangan bulat positif dan negatif dan nol. Untuk $\psi = 0$ di dinding, solusinya adalah dalam bentuk $\psi \propto \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$ dengan

$$\mathbf{k} = \pi \left[\frac{n_x}{H} \hat{\mathbf{i}} + \frac{n_y}{K} \hat{\mathbf{j}} + \frac{n_z}{L} \hat{\mathbf{k}} \right], \quad (16.52)$$

tapi sekarang n_x, n_y, n_z hanya bilangan bulat positif (karena bilangan bulat negatif hanya akan menghasilkan dalam perubahan fase, bukan fungsi eigen independen linier). Dalam kasus Persamaan. (16.51), $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = HKL / (2\pi)^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$ jadi kepadatan keadaan dalam ruang \mathbf{k} untuk satu

partikel adalah $V / (2\pi)^3$ dengan volume $V = HKL$. Oleh karena itu, untuk partikel N , kerapatan keadaan adalah $V / (2\pi)^3 N$. Dalam kasus Persamaan. (16.52), $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = HKL / (\pi)^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$ jadi kepadatan menyatakan dalam ruang k untuk satu partikel adalah $V / (\pi)^3$, dan untuk partikel N adalah $[V / (\pi)^3] N$. Volume dari seluruh hipersfer dalam ruang k berdimensi $3N$ dengan radius $(2mE / \hbar^2)^{1/2}$ adalah

$$V_k = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2mE/\hbar^2)^{3N/2}. \quad (16.53)$$

Untuk mendapatkan jumlah status yang sesuai dalam kasus kondisi batas periodik, kami kalikan V_k dengan $[V / (2\pi)^3]^N$. Tetapi untuk kasus $\psi = 0$ di dinding, hanya nilai k yang positif diperbolehkan, jadi kita harus mengalikan V_k terlebih dahulu dengan $(1/2^3)^N$ dan kemudian oleh $[V / (2\pi)^3]^N$, menghasilkan hal yang sama faktor bersih $[V / (2\pi)^3]^N$ dari V_k . Jadi dalam kedua kasus, jumlah negara bagian (belum dikoreksi oleh Faktor Gibbs) adalah

$$\left(\frac{V}{(2\pi)^3} \right)^N V_k = V^N \frac{(mE/2\pi\hbar^2)^{3N/2}}{(3N/2)!}, \quad (16.54)$$

sama seperti VR yang diberikan oleh Persamaan. (16.39).

16.4.2 Scaling Analysis

Sebagaimana dicatat oleh Pathria [8, hal. 16], banyak hasil penting untuk gas ideal dapat dipastikan dari analisis penskalaan sederhana tanpa benar-benar menghitung Ω secara detail. Untuk E dan N tetap, dapat dikatakan bahwa jumlah status untuk satu partikel sebanding dengan V , jadi untuk Partikel N yang kita harapkan Ω sebanding dengan V^N . Terlebih lagi, bentuk Persamaan. (16.38) acara itu akan bergantung pada E dan V hanya dalam kombinasi $EV^{2/3}$, jadi kita bisa segera ekspresikan dalam bentuk fungsional

$$\Omega = \tilde{\Omega}(N) V^N E^{(3N/2)}, \quad (16.55)$$

dimana $\tilde{\Omega}(N)$ adalah beberapa fungsi yang tidak diketahui dari N . Thenfrom

$$S = k_B [\ln \tilde{\Omega}(N) + N \ln V + (3N/2) \ln E], \quad (16.56)$$

kami dengan mudah menyimpulkan yang berikut:

1. Dari $1/T = (\partial S / \partial E)_{V,N} = (3Nk_B / 2E)$, kita melihat bahwa E tidak bergantung pada V dan memiliki formulir

$$E = (3N/2)k_B T. \quad (16.57)$$

2. Dari $p/T = (\partial S / \partial V)_{E,N} = Nk_B / V$, kami menyimpulkan hukum gas ideal yang sudah dikenal

$$pV = Nk_B T. \quad (16.58)$$

Menggabungkan Persamaan. (16.57) dan (16.58) menghasilkan $p = (2/3) (E / V)$, yang menghubungkan tekanan dengankepadatan energi.

3. Untuk transformasi isentropik pada konstanta N , konstanta S membutuhkan $VE^{3/2} = \text{konstan}$. Jika kita menurunkan persamaan ini, kita simpulkan

$$dE = -(2/3)(E/V) dV = -p dV, \quad (16.59)$$

Jadi satu-satunya perubahan energi untuk transformasi adiabatik reversibel ini datang dari pekerjaan yang dapat dibalik $\delta W = p dV$ yang dilakukan oleh sistem. Dengan menghilangkan E dari $VE^{3/2} = \text{konstan}$, kami juga menyimpulkan hukum penskalaan $VT^{3/2} = \text{konstan}$, $T^{5/2}/p = \text{konstan}$, dan $pV^{5/3} = \text{konstanta}$ untuk transformasi isentropik gas ideal amonatomik.

4. Entalpi $H = E + pV = (5/3)E = (5/2)Nk_B T$. Oleh karena itu, kapasitas kalor adalah

$$C_V = (\partial E / \partial T)_{V, N} = (3/2)Nk_B; \quad C_p = (\partial H / \partial T)_{p, N} = (5/2)Nk_B, \quad (16.60)$$

Jadi $C_p / C_V = 5/3$.

16.5 Gas Ideal Multikomponen

Kami selanjutnya memperlakukan gas ideal multikomponen dalam pendekatan yang sama yang digunakan di atas untuk gas monokomponen. Ini akan cukup untuk memperlakukan hanya gas yang memiliki atom A dan B karena generalisasi ke sejumlah besar komponen kimia sangatlah mudah.

Kami menganggap atom N_A dari A, masing-masing dengan massa m_A , menghasilkan energi total E_A untuk semua atom A, dan juga untuk atom B. Menerapkan Persamaan. (16.44) untuk setiap gas yang kami peroleh

$$\Omega_A = \left(\frac{V}{h^3} \right)^{N_A} \frac{(2\pi m_A E_A)^{3N_A/2}}{N_A! (3N_A/2)!}; \quad \Omega_B = \left(\frac{V}{h^3} \right)^{N_B} \frac{(2\pi m_B E_B)^{3N_B/2}}{N_B! (3N_B/2)!}. \quad (16.61)$$

Yang ingin kita hitung adalah $\Omega(E)$ untuk keseluruhan sistem dimana $E = E_A + E_B$ adalah totalnya energi; namun, kita belum mengetahui bagaimana energi A dan B dipartisi. Karenanya, kita harus menerima semua kemungkinan partisi energi dan menjumlahkannya untuk mendapatkan

$$\Omega(E) = \sum_{E_B} \Omega_A(E - E_B) \Omega_B(E_B) \quad (16.62)$$

dalam

notasi singkat di mana simbol selain energi ditekan. Ini tampaknya akan menjadi perhitungan yang sangat sulit jika bukan karena fakta bahwa semua yang kita butuhkan adalah pendekatan yang cukup untuk $\ln \Omega$ yang diberikan oleh suku terbesar di jumlah. McQuarrie [54, hal. 25] mengacu pada pendekatan ini sebagai **metode istilah maksimum**. Mengikuti McQuarrie, kita biarkan T_{\max} menjadi suku terbesar dalam jumlah S suku M positif. Kemudian $T_{\max} \leq S \leq M T_{\max}$ Jadi

$$\ln T_{\max} \leq \ln S \leq \ln T_{\max} + \ln M. \quad (16.63)$$

Jika,

dalam urutan besarnya, $T_{\max} \sim A^M$ di mana $A = O(1)$ dan $M \gg 1$, kita punya $\ln T_{\max} \sim M \ln A$. Oleh karena itu, untuk M yang cukup besar, istilah $\ln M$ dapat diabaikan sehubungan dengan $M \ln A$ dan

$$\ln S \approx \ln T_{\max}. \quad (16.64)$$

Dalam kasus kami, setiap suku dalam jumlah tersebut sebanding dengan

$$E_A^{3N_A/2} E_B^{3N_B/2} = (E - E_B)^{3N_A/2} E_B^{3N_B/2} \quad (16.65)$$

dan N_A dan N_B adalah angka yang sangat besar untuk semua kasus yang menarik. Untuk menemukan yang maksimal, kami membedakan secara parsial sehubungan dengan E_B memegang E konstan untuk diperoleh

$$-(3N_A/2) E_A^{(3N_A/2)-1} E_B^{3N_B/2} + (3N_B/2) E_A^{3N_A/2} E_B^{(3N_B/2)-1} = 0, \quad (16.66)$$

yang disederhanakan menjadi

$$\mathcal{N}_A/E_A = \mathcal{N}_B/E_B = \mathcal{N}/E, \quad (16.67)$$

dimana persamaan terakhir mengikuti sifat-sifat proporsi. Jadi kita punya $E_A = E\mathcal{N}_A/\mathcal{N}$ dan $E_B = E\mathcal{N}_B/\mathcal{N}$ dimana $\mathcal{N} = \mathcal{N}_A + \mathcal{N}_B$, dalam hal

$$\begin{aligned} S &= k \ln \left[\Omega_A \left(E \frac{\mathcal{N}_A}{\mathcal{N}} \right) \Omega_B \left(E \frac{\mathcal{N}_B}{\mathcal{N}} \right) \right] = k \ln \Omega_A \left(E \frac{\mathcal{N}_A}{\mathcal{N}} \right) + k \ln \Omega_B \left(E \frac{\mathcal{N}_B}{\mathcal{N}} \right) \\ &= \mathcal{N}_A k \ln \left\{ \frac{V}{\mathcal{N}_A} \left(\frac{4\pi m_A E}{3h^2 \mathcal{N}} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \mathcal{N}_A k + \mathcal{N}_B k \ln \left\{ \frac{V}{\mathcal{N}_B} \left(\frac{4\pi m_B E}{3h^2 \mathcal{N}} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \mathcal{N}_B k. \end{aligned} \quad (16.68)$$

ini¹¹

Dari Persamaan. (16.68) kami menghitung suhu:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, \mathcal{N}_A, \mathcal{N}_B} = \frac{3}{2} k \frac{\mathcal{N}}{E}, \quad (16.69)$$

yang mengarah langsung ke

$$S(T, V, \mathcal{N}_A, \mathcal{N}_B) = \mathcal{N}_A k \ln \left(\frac{V}{\mathcal{N}_A} n_{QA} \right) + \mathcal{N}_B k \ln \left(\frac{V}{\mathcal{N}_B} n_{QB} \right) + \frac{5}{2} \mathcal{N} k, \quad (16.70)$$

dengan $n_{QA} = [m_A kT / (2\pi h^2)]^{2/3} = [2\pi m_A kT / h^2]^{2/3}$ adalah konsentrasi kuantum dari A dan n_{QB} didefinisikan serupa.

Pemeriksaan Persamaan. (16.70) dalam pandangan Persamaan. (16.47) memungkinkan untuk fisik langsung interpretasi, yaitu bahwa entropi gas ideal gabungan atom A dan B pada suhu T dalam volume V adalah jumlah entropi yang akan mereka miliki jika masing-masing adalah pada suhu T dan menempati volume V secara terpisah. Menurut Callen [2, hal. 69], ini sering disebut sebagai teorema Gibbs.¹² Faktanya, Persamaan. (16.67) tepatnya adalah kondisi tersebut bahwa gas A dan B memiliki suhu yang sama.¹³ Perlakuan ini secara jelas digeneralisasikan gas ideal multikomponen.

Tekanan p campuran gas dapat dihitung dari Persamaan. (16.68), menghasilkan

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, \mathcal{N}_A, \mathcal{N}_B} = k \frac{\mathcal{N}}{V}, \quad (16.71)$$

jadi $pV = N kT$, sama dengan gas monokomponen. Dari Persamaan. (16.50), kita melihat bahwa file tekanan A dan B secara terpisah dalam volume V akan menjadi $p_A = \mathcal{N}_A T / V = (\mathcal{N}_A / \mathcal{N}) p$ dan $p_B = \mathcal{N}_B kT / V = (\mathcal{N}_B / \mathcal{N}) p$. Hal ini disebut **tekanan parsial** dari A dan B. Suatu aditifitas dari tekanan parsial unik untuk gas ideal karena tidak berinteraksi.

¹¹Di bagian ini dan selanjutnya, kita berurusan dengan gas A dan B jadi kita menjatuhkan subskrip B pada Boltzmann k_B konstan untuk menghindari kebingungan.

¹²Pernyataan yang setara adalah bahwa energi bebas Helmholtz dari campuran gas ideal pada suhu T di a volume V aditif, yaitu, $F(T, V, \mathcal{N}_A, \mathcal{N}_B) = F_A(T, V, \mathcal{N}_A) + F_B(T, V, \mathcal{N}_B)$. Tidaklah benar menerapkan ini rumus ke gas murni dengan mengasumsikan bahwa atom A dan B identik. Prosedur yang benar adalah membiarkan $\mathcal{N}_B = 0$ untuk mendapatkan gas murni dari atom A.

¹³Dari Persamaan. (16.67), maka $\mathcal{N}_A / E_A = \mathcal{N}_B / E_B = \mathcal{N} / E = 2 / (3k_B T)$

Demikian pula, seseorang dapat menghitung potensial kimia A dan B dalam campuran atau, sebagai alternatif, seolah-olah setiap gas menempati volume V secara terpisah. Dalam kedua kasus, hasilnya ternyata sama dan mendapatkan

$$\mu_A = -T \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{N}_A} \right)_{E, V, \mathcal{N}_B} = -T \left(\frac{\partial S_A(E_A, V, \mathcal{N}_A)}{\partial \mathcal{N}_A} \right)_{E_A, V} = kT \ln \left[\frac{p_A}{n_{QA} kT} \right]. \quad (16.72)$$

Jadi, dari sudut pandang potensi kimiawi, keberadaan spesies lain di a campuran gas ideal dalam volume V pada suhu T tidak relevan.¹⁴

16.5.1 Entropi Pencampuran

Entropi pencampuran gas ideal didefinisikan sebagai entropi campuran gas di suhu T dan volume V dikurangi entropi dari gas yang terpisah (keadaan tidak tercampur) masing-masing pada suhu T tetapi terbatas pada sub-volume terpisah dari V sehingga masing-masing memiliki tekanan yang sama p sebagai campuran. Tekanan yang sama dijamin oleh kepadatan angka yang sama. Jadi, dalam kasus campuran atom A dan B kita, atom A perlu dibatasi ke sub-volume $V_A = V \mathcal{N}_A / \mathcal{N}$ dan mereka akan memiliki entropi

$$S_A(E_A, V_A, \mathcal{N}_A) = \mathcal{N}_A k \ln \left\{ \frac{V_A}{\mathcal{N}_A} \left(\frac{4\pi m_A E_A}{3h^2 \mathcal{N}_A} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} \mathcal{N}_A k. \quad (16.73)$$

Suhu timbal balik atom A ini adalah

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, \mathcal{N}_A} = \frac{3}{2} k \frac{\mathcal{N}_A}{E_A} = \frac{3}{2} k \frac{\mathcal{N}}{E} = \frac{1}{T} \quad (16.74)$$

dan rasio tekanannya terhadap suhunya adalah

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{E_A, \mathcal{N}_A} = k \frac{\mathcal{N}_A}{V_A} = k \frac{\mathcal{N}}{V} = \frac{p}{T}. \quad (16.75)$$

Oleh karena itu, campuran tersebut memiliki suhu dan tekanan yang sama dengan campuran. Kami menulis

$$S_A(T, V_A, \mathcal{N}_A) = \mathcal{N}_A k \ln \left(\frac{V_A}{\mathcal{N}_A} n_{QA} \right) + \frac{5}{2} \mathcal{N}_A k \quad (16.76)$$

dan demikian pula untuk $S_B(T, V_B, \mathcal{N}_B)$ dengan $V_B = V \mathcal{N}_B / \mathcal{N}$. Oleh karena itu entropi pencampuran diberikan oleh

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{mix}} &:= S(T, V, \mathcal{N}_A, \mathcal{N}_B) - S_A(T, V_A, \mathcal{N}_A) - S_B(T, V_B, \mathcal{N}_B) \\ &= \mathcal{N}_A k \ln(V/V_A) + \mathcal{N}_B k \ln(V/V_B) \\ &= -k [\mathcal{N}_A \ln(\mathcal{N}_A/\mathcal{N}) + \mathcal{N}_B \ln(\mathcal{N}_B/\mathcal{N})] > 0. \end{aligned} \quad (16.77)$$

¹⁴ Pernyataan ini mungkin tampak berlawanan dengan intuisi bagi mereka yang akrab dengan kimialarutan tetapi skenario yang berbedadigunakan dalam kasus itu. Dalam kimia larutan, orang biasanya mempertimbangkan perbedaan antara potensial kimianyagas murni A pada beberapa suhu T dan tekanan p ("keadaan standar") dan campuran gas pada suhu tertentu T dan tekanan total p . Dalam campuran gas ideal, gas atom A hanya memiliki tekanan parsial $p_A = p \mathcal{N}_A / \mathcal{N}$ jadi perbedaan potensial kimia per atom, dibandingkan dengan keadaan standar, adalah $kT \ln(p_A / p) = kT \ln(\mathcal{N}_A / \mathcal{N})$. Di kasus kami di atas, gas atom \mathcal{N}_A dalam volume V memiliki tekanan yang sama p_A baik itu sendiri atau di hadapan gas lainnya.

Hasil ini harus dibandingkan dengan kasus ketika gas monokomponen menempati seluruh volume V , dalam hal ini entropinya diberikan oleh Persamaan. (16.47) yang kami simbolisasikan formulir

$$S(T, V, \mathcal{N}) = \mathcal{N}k \ln \left(\frac{V}{\mathcal{N}} n_Q \right) + \frac{5}{2} \mathcal{N}k. \quad (16.78)$$

Jika gas seperti itu dipartisi sedemikian rupa sehingga $\mathcal{N}' + \mathcal{N}'' = \mathcal{N}$ dengan atom \mathcal{N}' menempati volume $V' = V \mathcal{N}' / \mathcal{N}$ dan \mathcal{N}'' atom menempati $V'' = V \mathcal{N}'' / \mathcal{N}$, baik gas yang tidak berpartisi maupun gas yang dipartisi akan memiliki tekanan yang sama karena $V' / \mathcal{N}' = V'' / \mathcal{N}'' = V / \mathcal{N}$. Itu entropi dari gas yang dipartisi akan

$$S'(T, V', \mathcal{N}') = \mathcal{N}'k \ln \left(\frac{V'}{\mathcal{N}'} n_Q \right) + \frac{5}{2} \mathcal{N}'k \quad (16.79)$$

dan

$$S''(T, V'', \mathcal{N}'') = \mathcal{N}''k \ln \left(\frac{V''}{\mathcal{N}''} n_Q \right) + \frac{5}{2} \mathcal{N}''k. \quad (16.80)$$

Perubahan entropi ketika gas yang dipartisi dicampur kemudian akan menjadi

$$\Delta S = S(T, V, \mathcal{N}) - S'(T, V', \mathcal{N}') - S''(T, V'', \mathcal{N}'') = 0, \quad (16.81)$$

seperti yang diharapkan.

Lebih banyak wawasan tentang entropi pencampuran gas ideal dapat diperoleh dengan cara berikut. Jika kita mulai dengan gas atom A dan B yang tidak tercampur, masing-masing pada suhu T dan tekanan p dan membentuk dari mereka gas campuran yang memiliki T dan p yang sama, jumlah konfigurasi \mathcal{N}_A atom dari A dan \mathcal{N}_B atom B yang dapat diperoleh dengan menyusun partikel adalah

$$\Omega^{\text{mix}} = \frac{\mathcal{N}!}{\mathcal{N}_A! \mathcal{N}_B!}, \quad (16.82)$$

dimana $\mathcal{N} = \mathcal{N}_A + \mathcal{N}_B$. Kemudian dengan perkiraan Stirling,

$$\Delta S^{\text{mix}} = k \ln \Omega^{\text{mix}} = -k [\mathcal{N}_A \ln(\mathcal{N}_A / \mathcal{N}) + \mathcal{N}_B \ln(\mathcal{N}_B / \mathcal{N})], \quad (16.83)$$

yang sama dengan yang diberikan oleh Persamaan. (16.77). Dengan kata lain, entropi pencampuran yang ideal hasil sederhana dari jumlah konfigurasi berbeda dari atom A dan B pada suhu T dan tekanan p . Kami mencatat itu ΔS^{mix} adalah jumlah yang sama persis dengan yang kami sebut ΔS^{ideal} masuk Bagian 10.2 di mana kami memperlakukan apa yang disebut solusi ideal secara termodinamika.

Ensemble Mikrokkanonis Klasik

Dalam Bab 16, kita menjelajahi ansambel mikrokkanonis dalam konteks kuantum mekanika statistik. Pertama-tama, kami percaya bahwa mekanika kuantum benar mekanika klasik hanyalah perkiraan asimtotik (tapi sangat berguna). Kedua, bagaimanapun, mekanika statistik kuantum lebih mudah dipahami karena mengimplementasikan Hipotesis fundamental, pada prinsipnya, adalah soal menghitung status kuantum dan memutuskan pada bobot statistiknya (misalnya, kemungkinan yang sama untuk ansambel mikrokkanonis). Di mekanika klasik, bagaimanapun, kita berurusan dengan variabel kontinyu jadi kita harus menggantinya menghitung dengan integrasi melalui fungsi pembobotan berkelanjutan. Di samping itu, Mekanika statistik klasik adalah yang pertama kali dikembangkan dan studinya memungkinkan kita untuk memperolehnya beberapa intuisi fisik tentang mekanika statistik tanpa berurusan dengan abstraksi dan sifat statistik mekanika kuantum itu sendiri. Apalagi ada sistem dalam situasi di mana efek kuantum tidak penting dan yang perlu ditangani Mekanika statistik klasik lebih mudah diatur. Oleh karena itu, kami akan membahas secara singkat dasar-dasar mekanika statistik klasik dan menjelajahi secara singkat versi klasik ansambel mikrokkanonis. Kami menganggap sistem klasik tiga dimensi yang terdiri dari N partikel identik dan dikarakterisasi oleh koordinat umum $q = q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_{3N}$ dan digeneralisasikan momen konjugasi $p = p_1, p_2, \dots, p_i, \dots, p_{3N}$. Variabel ini memiliki dimensi $6N$ ruang yang dikenal sebagai ruang fase. Kami menunjukkannya secara kolektif dengan vektor berdimensi $6N$ ω . Kami menulis elemen volume di ruang ini dalam bentuk $d^{3N} p d^{3N} q \equiv dp dq \equiv d\omega$. Kita menunjukkan Hamiltonian untuk sistem ini dengan $H(p, q; t)$. Kemudian sistem berkembang seiring waktu menurut persamaan Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \quad (17.1)$$

di mana titik di atas variabel menunjukkan diferensiasi terhadap waktu. Seiring waktu berkembang, titik p, q menelusuri lintasan dalam ruang fase. Untuk kasus $H(p, q; t) = H(p, q)$, secara eksplisit tidak bergantung pada waktu, energi total E dilestarikan dan lintasan ini terletak pada permukaan hiper $H(p, q) = E$. Untuk sistem terisolasi, energinya akan konstan dan asumsi mendasar dari mekanika statistik klasik adalah bahwa semua poin di atas bahwa permukaan hiper sama mungkin.¹ Hal ini mengarah pada mikrokkanonik klasik ansambel.

¹Faktanya, orang biasanya menganggap hypershell tipis sehingga $E - \epsilon \leq H(p, q) \leq E + \epsilon$ dan kemudian mengasumsikan bahwa setiap elemen volume dalam hypershell itu kemungkinannya sama. Entropi dianggap proporsional dengan logaritma dari volume hypershell itu.

17.1 Teorema Liouville

Untuk mendapatkan lebih banyak wawasan tentang dasar mekanika statistik klasik, kita ngelantur untuk berdiskusi Teorema Liouville. Kami menganggap ansambel sistem klasik identik yang diatur oleh Persamaan Hamilton. Setiap anggota ansambel sesuai dengan kondisi makro yang sama dari beberapa sistem makroskopis yang dipertimbangkan, tetapi anggota ensemble berbeda satu sama lain secara

mikroskopis, yaitu mewakili keadaan mikro yang berbeda. Setiap anggota ansambel diwakili oleh titik dalam ruang fase yang bergerak dalam waktu dari titik awalnya, yang akan berbeda untuk setiap anggota ansambel. Kami berasumsi bahwa di sana adalah sejumlah besar poin yang membentuk kontinum virtual di semua yang dapat diakses bagian dari ruang fase. Untuk menghitung sekumpulan titik ini, kami menyatakan dengan $\rho(p, q; t) \equiv \rho(\omega; t)$ fungsi distribusi sehingga $\rho(p, q; t) dp dq \equiv \rho(\omega; t) d\omega$ adalah jumlah anggota dari ansambel dalam elemen volume ruang fase $d\omega$. Untuk sistem makroskopis bunga, kami mengambil sudut pandang bahwa jumlah yang diamati dapat dihitung dengan cara dari rata-rata ansambel. Jadi jika $y(\omega)$ adalah beberapa properti yang bergantung pada koordinat dan momenta partikel, rata-rata ansambelnya adalah

$$\langle y \rangle = \frac{\int y(\omega) \rho(\omega; t) d\omega}{\int \rho(\omega; t) d\omega}. \quad (17.2)$$

Dalam hal ini, $\rho(\omega; t) d\omega = N_{\text{ens}}$, jumlah total anggota ensemble. Kita dapat juga menganggap ρ sebagai fungsi kepadatan probabilitas, dalam hal ini akan menjadi dinormalisasi sedemikian rupa sehingga $\rho(\omega; t) d\omega = 1$. Dalam hal ini, penyebutnya dalam Persamaan. (17.2) akan tidak dibutuhkan. Interpretasi sebagai kepadatan probabilitas diperlukan dalam batas $N_{\text{ens}} \rightarrow \infty$ Teorema

Liouville berhubungan dengan evolusi ρ dalam ruang fase. Kami menganggap beberapa tetap sub-volume ω' dari ruang fase dan menyamakan laju waktu perubahan sistem mikro di dalamnya volume ke tingkat bersih di mana sistem mikro memasuki volume itu. Jadi

$$\frac{d}{dt} \int_{\omega'} \rho(\omega; t) d\omega = - \int_{a'} \rho(\omega; t) \dot{\omega} \cdot \hat{n} da', \quad (17.3)$$

di mana a' adalah luas sub-volume ω dan \hat{n} adalah satuannya ke luar normal. Di sini, $\dot{\omega}$ adalah laju waktu perubahan vektor berdimensi $6N$ ω , sehingga $\rho(\omega; t) \dot{\omega}$ mewakili fluks sistem di ruang fase. Kami menerapkan teorema Gauss ke anggota kanan Persamaan. (17.3) dan ambil turunan waktu dari anggota kiri di dalam integral untuk mendapatkan

$$\int_{\omega'} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\omega} \cdot (\rho \dot{\omega}) \right] d\omega = 0, \quad (17.4)$$

dimana ∇_{ω} bekerja pada komponen vektor ω . Kami menegaskan bahwa Persamaan. (17.4) benar untuk semua sub-volume ruang fase yang berubah-ubah, jadi integrand itu sendiri harus lenyap, yang memberi

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\omega} \cdot (\rho \dot{\omega}) = 0. \quad (17.5)$$

Kami mencatat bahwa Persamaan. (17.5) analog dengan persamaan kontinuitas untuk kekekalan massadari cairan klasik; dalam hal ini, ρ melambangkan massa jenis fluida dan $\dot{\omega}$ melambangkan kecepatan fluida barycentric v .

Istilah kedua dalam Persamaan. (17.5) dapat diperluas untuk diperoleh

$$\nabla_{\omega} \cdot (\rho \dot{\omega}) = \dot{\omega} \cdot \nabla_{\omega} \rho + \rho \nabla_{\omega} \cdot \dot{\omega}. \quad (17.6)$$

Kami akan melanjutkan untuk menunjukkan bahwa istilah kedua di sebelah kanan dalam Persamaan. (17.6) lenyap. Memang,

$$\nabla_{\omega} \cdot \dot{\omega} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] = \sum_{i=1}^{3N} \left[-\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} \right] = 0, \quad (17.7)$$

di

mana persamaan Hamilton (Persamaan (17.1)) telah digunakan. Persamaan (17.7) adalah analog untuk persamaan dinamika fluida klasik, $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$, yang sering disebut sebagai aliran mampat. Interpretasinya adalah bahwa fluida mengalir dalam loop tertutup, yaitu dikenal sebagai aliran solenoidal. Istilah pertama di sebelah kanan dalam Persamaan. (17.6) juga dapat ditulis dalam istilah p dan q dalam bentuk

$$\dot{\omega} \cdot \nabla_{\omega} \rho = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right] \equiv \{\rho, \mathcal{H}\} \quad (17.8)$$

dan dikenal dalam mekanika klasik sebagai braket Poisson. Ini analog dengan komutator dalam mekanika kuantum. Persamaan (17.5) dengan demikian dapat ditulis dalam bentuk

$$\frac{D\rho}{Dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{\omega} \cdot \nabla_{\omega} \rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, \mathcal{H}\} = 0. \quad (17.9)$$

Kuantitas $D\rho / Dt$ adalah turunan waktu total dari ρ sebagai satu mengikuti anggota ensemble melalui ruang fase; ini analog dengan turunan substansial dari fluida klasik dinamika, yang merupakan turunan waktu total yang mengikuti massa melalui ruang nyata. Persamaan (17.9), yang pada dasarnya adalah teorema Liouville, menyatakan bahwa kepadatan anggota ansambel, saat mereka bergerak melalui ruang fase, tidak berubah. Interpretasi yang setara adalah bahwa volume ruang fase ditempati oleh sekumpulan titik padat yang mewakili anggota ansambel tidak berubah seiring waktu, meskipun dapat berubah posisi dan bentuk.

Informasi lebih lanjut dapat diperoleh dari Persamaan. (17.9) jika seseorang membutuhkan ρ untuk berkorespondensi dengan keadaan ekuilibrium, dalam hal ini tidak bergantung pada waktu secara eksplisit. Kemudian

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad \text{equilibrium ensemble,} \quad (17.10)$$

dan Persamaan. (17.9) hasil

$$\{\rho, \mathcal{H}\} = 0. \quad (17.11)$$

Untuk sistem dalam kesetimbangan, kita membutuhkan $\rho(\omega; t) = \rho(\omega)$, secara eksplisit tidak bergantung pada t . Pengukuran fisik dari sistem semacam itu, yang akan sedikit mengganggu sistem, sebenarnya waktu rata-rata dari waktu ke waktu yang besar dibandingkan dengan waktu yang dibutuhkan sistem untuk bersantiaikeseimbangan. Oleh karena itu, sistem melewati sejumlah besar "ekuilibrium" keadaan selama pengukuran fisik, dan keadaan awalnya tidak relevan. Rata-rata waktu Oleh karena itu, rata-rata ensemble sama dengan rata-rata ensemble dari rata-rata waktu [8, hal. 37]. Dalam mekanika statistik, hipotesis yang diadopsi adalah nilai yang diamati dari $y(\omega)$ dalam beberapa

keadaan ekuilibrium makroskopik adalah rata-rata ansambelnya. Untuk selanjutnya diskusi, lihat [7, bab 1].

17.2 Ensemble Mikrokanonis Klasik

Persamaan (17.11) adalah persyaratan untuk fungsi distribusi yang dapat diterima dan menunjukkan hubungan dekat ρ ke H , dan karenanya dengan energi E . Salah satu cara untuk memenuhi Persamaan (17.11) adalah untuk mengambil ρ menjadi konstanta. Jika energinya tepat ditetapkan pada nilai E , anggota dari gerakan ensemble dalam ruang fase pada subruang dari ruang fase yang dapat kita anggap sebagai permukaan energi yang berlebihan. Kita bisa merepresentasikan ρ sebagai fungsi delta, dengan beberapa konstanta kekuatan, yang lenyap kecuali pada permukaan energi itu. Atau, dan apa adanya biasanya dilakukan, adalah dengan mempertimbangkan cangkang tipis dengan lebar Δ di dekat permukaan energi, yaitu, $E - \Delta E \leq H \leq E$ dan kemudian menganggap ρ sebagai konstanta di dalam shell itu dan nol di tempat lain. Pilihan ini sebenarnya sesuai dengan ansambel mikrokanonis klasik. Konstan nilai ρ , yang bergantung pada normalisasi ρ , dibatalkan dalam Persamaan. (17.2) yang menjadi

$$\langle y \rangle = \frac{1}{\Delta\omega} \int_{\Delta\omega} y(\omega) d\omega. \quad (17.12)$$

Di sini, ω sesuai dengan volume ruang fase dalam kulit energi di mana ρ tidak sama dengan nol. Persamaan (17.12) adalah analog klasik dari rumus mekanik kuantum (lihat Persamaan (16.1))

$$\langle y \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{v=1}^{\Omega} y_v, \quad (17.13)$$

Dimana Ω degenerasi (fungsi multiplisitas) untuk energi tetap dan v memberi label pada keadaan kuantum yang kompatibel dari sistem, yang y memiliki nilai y_v .

Tetap membangun hubungan antara $\Delta\omega$, yang merupakan ukuran dari volume ruang fase yang tersedia untuk sistem, dan entropi S . Dari kuantum sudut pandang mekanis, kita perlu menghubungkan $\Delta\omega$ dengan jumlah keadaan mikro yang diizinkan dari sistem. Dengan kata lain, kita perlu mengetahui volume ω_0 dari ruang fase satu microstate. Mekanika klasik tidak menjawab pertanyaan ini. Kami bisa menulis

$$S = k_B \ln(\Delta\omega/\omega_0), \quad (17.14)$$

dengan k_B adalah konstanta Boltzmann, tetapi entropinya masih belum ditentukan hingga sebuah aditif "konstanta", meskipun kita mengharapkan ω_0 bergantung pada N . Kita bisa, bagaimanapun, banding ke mekanika kuantum dan pilih ω_0 sehingga mekanika klasik dan kuantum Mekanika akan setuju dalam batas asimtotik di mana mekanika klasik berlaku. Ini bisa hanya dilakukan untuk sistem sederhana, yang masalahnya mudah ditangani, tetapi mungkin ω_0 akan berhasil menjadi sama untuk semua sistem, jadi kami dapat menentukannya dalam kasus sederhana. Untuk gas ideal, satu dapat mengerjakan kasus

mekanika klasik dan kuantum serta membuat perbandingan (lihat juga Pathria [8, hlm. 39] dan Chandler [12, hlm. 191]), seperti yang kita lakukan di bagian selanjutnya.

Partikel yang Dapat Dibedakan dengan Energi Interaksi yang Dapat Diabaikan

Di Bab 16 dan 17, kami memperkenalkan ansambel mikrokanonis. Ansambel ini dulu berguna untuk menyatakan postulat fundamental yang menjadi dasar mekanika statistik, tapi tidak berguna untuk kalkulasi praktis. Dari ansambel mikrokanonis, kita bisa mendapatkan ansambel lain, seperti ansambel kanonik (Bab 19) dan agung ansambel kanonik (Bab 21) yang lebih mudah diatur. Namun, sebelum melakukannya, kami berhenti sejenak untuk mengembangkan kasus khusus mekanika statistik pada suhu konstan T partikel identik tetapi dapat dibedakan yang memiliki energi interaksi dapat diabaikan. Ini adalah kasus khusus dari ansambel kanonik dan memungkinkan kita untuk dengan cepat dan mudah mendapatkan a jumlah hasil yang berguna dengan kepentingan praktis tanpa komplikasi. Di Bab 19, kami akan mendapatkan ansambel kanonik dari ansambel mikrokanonis untuk sistem besar dalam kontak dengan reservoir panas pada suhu T . Dalam Bagian 19.2.1, kami akan menunjukkan bahwa Hasil dalam bab ini dapat disimpulkan dengan menggunakan teorema faktorisasi. SEBUAH pembaca yang lebih ahli dapat melewati bab ini untuk sementara dan langsung ke Bab 19.

Kami menganggap sistem yang terdiri dari N subsistem kuantum yang identik tetapi dapat dibedakan yang akan kita sebut sebagai "partikel." Setiap partikel memiliki keadaan diam yang memiliki energi $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i$ Partikel diasumsikan dapat dibedakan karena mereka tetap lokasi (misalnya, dalam bentuk padat) tetapi sebaliknya sama. Status setiap partikel mungkin jumlahnya terbatas atau tidak terbatas, dan beberapa di antaranya mungkin merosot.¹ Terlebih lagi, energinya ε_i mungkin bisa bergantung pada volume V dari sistem. Dalam derivasi berikut, kami akan menekan ketergantungan ε_i pada V hingga dibutuhkan. Partikel diasumsikan berinteraksi cukup lemah sehingga energi interaksinya dapat diabaikan, tetapi pada tingkat tertentu akan memungkinkan tema akhirnya mencapai ekuilibrium.

18.1 Penurunan Distribusi Boltzmann

Kami memeriksa konfigurasi $\{N_i\} = N_1, N_2, \dots, N_k$ dari sistem sedemikian rupa sehingga partikel N_1 Berada dalam status kuantum dengan energi ε_1 , partikel N_2 dalam status kuantum dengan energi ε_2 , dll. Konfigurasi seperti itu tunduk pada batasan

$$\sum_{N_i} N_i = N \quad (18.1)$$

Dan

$$\sum_{N_i} N_i \varepsilon_i = E, \quad (18.2)$$

dimana E adalah energi total dari sistem. Karena partikelnya dapat dibedakan, maka banyaknya cara pembuatan konfigurasinya adalah

$$W\{N_i\} := \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!} \quad (18.3)$$

Kami melanjutkan untuk memaksimalkan $W\{N_i\}$, dianggap sebagai fungsi dari N_i , tunduk pada kendala yang diungkapkan oleh Persamaan. (18.1) dan (18.2). Karena $\ln x$ adalah fungsi x yang

meningkat secara monoton, kami sebenarnya memaksimalkan subjek $\ln W$ ke batasan yang sama. Untuk menangani kendala tersebut, kami memperkenalkan pengali Lagrange β dan α dan memecahkan masalah

$$\frac{\partial}{\partial N_j} [\ln W\{N_i\} - \beta E - \alpha N] = 0 \quad (18.4)$$

Berdasarkan pengali Lagrange, semua N_j dalam Persamaan. (18.4) dapat dianggap sebagai variabel independen, yang akan menjadi fungsi β dan α . Kami kemudian dapat memilih β dan α untuk memenuhi batasan.

Untuk membedakan pada $W\{N_i\}$, kita menggunakan pendekatan Stirling (lihat Lampiran A) dan mendapatkan

$$\frac{\partial}{\partial N_j} \ln W\{N_i\} \sim \frac{\partial}{\partial N_j} \left[N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \right] = - \ln \frac{N_j}{N} \quad (18.5)$$

Jadi persamaan (18.4) menjadi

$$- \ln \frac{N_j}{N} - \beta \varepsilon_j - \alpha = 0 \quad (18.6)$$

Solusi untuk Persamaan. (18.6) adalah

$$\frac{N}{N_i} = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (18.7)$$

Menerapkan Persamaan Kendala. (18.1) kami dapatkan

$$1 = \sum_j \frac{N_j}{N} = e^{-\alpha} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}, \quad (18.8)$$

yang mengakibatkan

$$e^{-\alpha} = 1/z, \quad (18.9)$$

Dimana,

$$z = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}, \quad (18.10)$$

dikenal sebagai fungsi partisi. Jadi Persamaan. (18.7) menjadi

$$p_i := \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{z}, \quad (18.11)$$

di mana kita juga telah memperkenalkan simbol p_i , probabilitas pendudukan dari status partikel.

Energi internal sekarang dapat ditentukan dari Persamaan. (18.2) akan

$$U := \langle E \rangle = N \sum_i p_i \varepsilon_i = N \sum_i \frac{\varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{z} = - \frac{N}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} = - N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \quad (18.12)$$

Untuk mendapatkan entropi, kami gunakan

$$S = K_B \ln W\{N_i\} \quad (18.13)$$

dengan Persamaan yang diberikan. (18.11). Dengan idof pendekatan Stirling, Persamaan. (18.13) menjadi

$$S = K_B \left[N \ln N - \sum_i N_i \ln \{N_i\} \right] = - K_B \sum_i N_i \ln (N_i/N) = - N K_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (18.14)$$

Kami sekarang melanjutkan untuk mengidentifikasi pengali Lagrange β yang tersisa. Pada prinsipnya, kami bisa melakukan ini dengan menentukan energi total dan memecahkan Persamaan. (18.2) untuk β , dengan N_i diberikan dengan Persamaan. (18.11), tetapi ini akan membutuhkan penyelesaian persamaan transendental yang rumit. Sebaliknya, kami menganggap bahwa sistem kami berada dalam kesetimbangan pada suhu T tetap dan naik banding ke termodinamika untuk mengidentifikasi β . Kami melakukan ini dengan menghubungkan ekspresi di atas untuk U dan S melalui persamaan termodinamika $dU = T dS - p dV$ yang berlaku konstan N untuk sistem yang dapat melakukan pekerjaan reversibel $p dV$. Dari Persamaan. (18.12), diferensial dari energi internal adalah

$$dU = N \sum_i \varepsilon_i dp_i + N \sum_i p_i d\varepsilon_i = N \sum_i \varepsilon_i dp_i + N \sum_i p_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} dV, \quad (18.15)$$

di mana kita telah mengasumsikan bahwa energi negara-negara bergantung pada volume sistem. Dari Persamaan. (18.14), perbedaan entropi adalah

$$\begin{aligned} dS &= -Nk_B \sum_i (\ln p_i + 1) dp_i = -Nk_B \sum_i \ln p_i dp_i \\ &= -Nk_B \sum_i (-\beta \varepsilon_i - \ln z) dp_i = Nk_B \beta \sum_i \varepsilon_i dp_i \end{aligned} \quad (18.16)$$

di mana kami telah digunakan $\sum_i dp_i = 0$ karena $\sum_i p_i = 1$ Dengan menggabungkan Persamaan. (18.15) dengan Persamaan. (18.16) kami dapatkan

$$dU = \frac{1}{k_B \beta} dS + N \sum_i p_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} dV, \quad (18.17)$$

Perbandingan dengan $dU = T dS - p dV$ menunjukkan bahwa

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (18.18)$$

Kami juga mendapatkan persamaan yang berguna untuk tekanan, yaitu

$$p = -N \sum_i p_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \quad (18.19)$$

yang melalui Persamaan. (18.17) dengan $dS = 0$ dianggap setara dengan $p = -(\partial U / \partial V)_{S,N}$ dengan $U = N \sum_i p_i \varepsilon_i$ Dengan menggunakan Persamaan. (18.11) untuk menulis ulang $\ln p_i$, entropi yang diberikan oleh Persamaan. (18.14) bisa ditulis dalam bentuk

$$S = \frac{U}{T} + Nk_B \ln z \quad (18.20)$$

Persamaan (18.20) kemudian dapat digabungkan dengan persamaan $F = U - TS$ untuk menyimpulkan suatu kegunaan formula untuk energi bebas Helmholtz

$$F = -Nk_B T \ln z = -\frac{N}{\beta} \ln z \quad (18.21)$$

Dalam Bagian 19.1.3, penurunan ini akan digeneralisasikan menjadi ensemble rumit sistem (bukan kumpulan partikel yang berinteraksi lemah). Ansambel seperti itu dikenal sebagai ansambel kanonik dan memungkinkan terdiri dari setiap sistem yang rumit banyak partikel yang berinteraksi. Untuk sistem rumit seperti itu, penentuan kuantum status dan fungsi partisi yang dihasilkan bisa sangat sulit.

18.1.1 Ringkasan Hasil

Probabilitas p_i sebagai i adalah

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{z}, \quad (18.22)$$

Probabilitas p_i bekerja di mana $\beta = 1 / (k_B T)$, k_B adalah konstanta Boltzmann, T adalah suhu absolut, dan keadaan i adalah

$$z = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (18.23)$$

adalah fungsi partisi. Entropinya adalah

$$S = -Nk_B \sum_{i=1} p_i \ln p_i = -Nk_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\ln z}{\beta} \right] \quad (18.24)$$

Energi dalam nya adalah

$$U = N \sum_{i=1} p_i \varepsilon_i = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z, \quad (18.25)$$

dan energi bebas Helmholtz adalah

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln z, \quad (18.26)$$

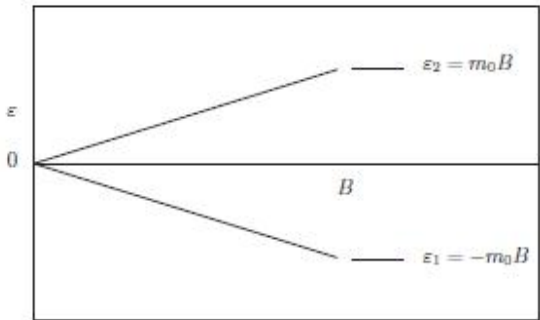
Dalam memecahkan masalah, biasanya hasil sebagai berikut:

- Tentukan status subsistem i yang memiliki energi ϵ_i dari model atau dari eksperimen data.
- Hitung fungsi partisi z dan simpulkan F energi bebas Helmholtz dengan menggunakan Persamaan. (18.26).
- Dapatkan entropi dari $S = -(\partial F / \partial T) V, N$ atau dari Persamaan. (18.24).
- Dapatkan energi internal dari $U = F + TS$ atau dari Persamaan. (18.25).
- Hitung potensial kimia per partikel dari $\mu = (\partial F / \partial N)_{T, V}$.
- Jika diketahui ketergantungan ϵ_i pada volume V , tentukan tekanan dari $p = -(\partial F / \partial V)_{T, N}$.

Dalam mengikuti prosedur ini, harus diakui bahwa Persamaan. (18.26) menghasilkan F sebagai fungsi variabel alaminya T, V , dan N , di mana $N = N / N_A$ adalah jumlah tunggal partikel, N_A menjadi nomor Avogadro. Oleh karena itu kami memulihkan deskripsi termodinamika biasa dari sistem monokomponen. Volume V mungkin masuk karena setiap partikel menempati volume V / N yang mungkin bergantung pada tingkat energi ϵ_i . Partikel-partikel ini, meskipun identik, seharusnya dapat dibedakan berdasarkan posisi mereka. Jika semua partikel berbagi volume yang sama dan identik, mereka tidak dapat dibedakan. Seperti halnya gas ideal monatomik, maka untuk memperlakukan sistem seperti itu di atas persamaan harus dimodifikasi.

18.2 Subsistem Dua Keadaan

Ditetapkan hasil dari bagian sebelumnya ke sejumlah N yang identik tetapi dapat dibedakan subsistem dua keadaan, masing-masing memiliki tingkat energi non-regenerasi ϵ_1 dan ϵ_2 . Subsistem ini dapat dibedakan karena masing-masing diasumsikan memiliki lokasi tetap. Untuk fokus ide, kami mempertimbangkan kasus di mana masing-masing sistem dua-negara kami memiliki partikel



GAMBAR 18–1 Tingkat energi $\epsilon_1 = -m_0B$ dan $\epsilon_2 = m_0B$ akibat pemisahan oleh medan magnet B untuk spin $1/2$ partikel memiliki momen magnet $m_0 > 0$ untuk "spin up".

berputar $1/2$ medan magnet kekuatan B . Setiap partikel bisa ada dalam dua keadaan, keadaan dengan “Spin up” berenergi $\epsilon_1 = -m_0B$ dan state dengan “spin down” berenergi $\epsilon_2 = m_0B$, dimana momen magnet $m_0 > 0$. Lihat Gambar 18–1 untuk diagram tingkat energi. Dari Persamaan. (18.23), fungsi partisi adalah

$$z = e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} = e^{M_0 B \beta} + e^{-M_0 B \beta} \tag{18.27}$$

Dari Persamaan. (18.22), probabilitas yang bekerja pada masing-masing keadaan

$$P_1 = \frac{e^{-\beta \epsilon_1}}{z} = \frac{e^{-M_0 B \beta}}{e^{M_0 B \beta} + e^{-M_0 B \beta}} = \frac{1}{1 + e^{-2M_0 B \beta}} \tag{18.28}$$

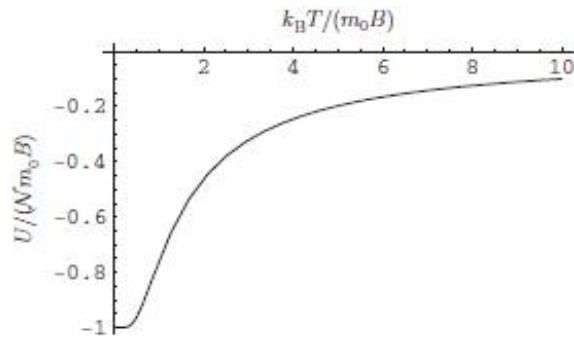
Dan

$$P_2 = \frac{e^{-\beta \epsilon_2}}{z} = \frac{e^{-M_0 B \beta}}{e^{M_0 B \beta} + e^{-M_0 B \beta}} = \frac{e^{-2M_0 B \beta}}{1 + e^{-2M_0 B \beta}} \tag{18.29}$$

Pada Persamaan. (18.28) dan (18.29) hanya melibatkan celah energi $\epsilon := 2m_0B$ antar negara bagian dan dapat diperoleh secara langsung dengan menggeser nol energi sehingga keadaan dasar akan memiliki energi nol dan keadaan tereksitasi akan memiliki energi ϵ . Rasio dari populasi ini.

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{-2M_0 B \beta} = e^{-2M_0 B / k_B T} = e^{-\beta \varepsilon} \rightarrow \begin{cases} 0 & \text{as } T \rightarrow 0 \\ 1 & \text{as } T \rightarrow \infty \end{cases} \quad (18.30)$$

Jadi pada suhu tinggi, $p_1 = p_2 = 1/2$ dan status kemungkinannya sama



GAMBAR 18–2Energi internal tanpa dimensi $U / (Nm_0 B)$ versus suhu tanpa dimensi $k_B T / (m_0 B)$ untuk dua-keadaan sistem magnet menurut Persamaan. (18.31). Pada $T = 0$, semua putaran sejajar dengan medan magnet. Sebagai $T \rightarrow \infty$, setengah dari putaran disejajarkan dengan bidang dan setengahnya sejajar berlawanan dengan bidang, sehingga energinya dibatalkan.

Energi dapat dihitung langsung dari Persamaan. (18.2), menghasilkan

$$U = N \frac{-m_0 B e^{M_0 B \beta} + m_0 B e^{-M_0 B \beta}}{e^{M_0 B \beta} + e^{-M_0 B \beta}} = -NB \tanh(x) \quad (18.31)$$

di mana $x = m_0 B \beta = m_0 B / k_B T$ dan $\tanh(x) = \sinh(x) / \cosh(x)$ adalah tangen hiperbolik fungsi, $\sinh x = (e^x - e^{-x}) / 2$ adalah fungsi sinus hiperbolik, dan $\cosh x = (e^x + e^{-x}) / 2$ adalah fungsi kosinus hiperbolik. Gambar 18–2 menunjukkan plot U versus suhu dalam unit tak berdimensi. Kami mengamati itu

$$U \rightarrow \begin{cases} -Nm_0 B & \text{as } T \rightarrow 0 \\ 0 & \text{as } T \rightarrow \infty \end{cases} \quad (18.32)$$

Untuk sistem sederhana ini, momen magnetik diberikan oleh

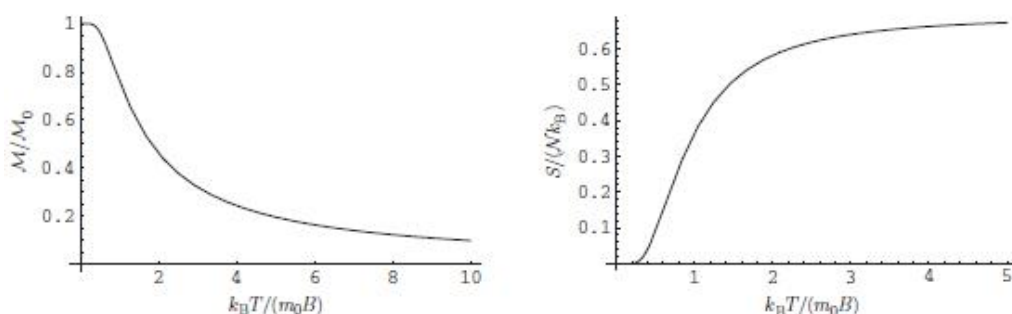
$$M = - \frac{U}{B} = M_0 \tanh(x) \quad (18.33)$$

dimana $M_0 := Nm_0$ disebut momen magnet saturasi. Menurun dari M_0 pada $T = 0$ menjadi nol sebagai $T \rightarrow \infty$, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 18–3. Jenis magnet, untuk itu Energi interaksi antar subsistem yang memiliki momen magnet dapat diabaikan, diketahui sebagai paramagnetisme. Untuk $B = 0$, tidak ada pemisahan status, dan tidak ada momen magnetik bersih. Sistem feromagnetik, di mana terdapat interaksi yang kuat antar magnet subsistem, dapat memiliki momen magnet tanpa diterapkan medan magnet B .

Entropi dapat dihitung dari Persamaan. (18.24), menghasilkan

$$S = Nk_B [x \ln(1 + e^{-2x}) - x \tanh(x)] \quad (18.34)$$

Gambar 18–4 menunjukkan plot S versus T dalam satuan tak berdimensi. Kami mengamati itu



GAMBAR 18–3Momen magnetis tak berdimensi M / M_0 versus suhu tanpa dimensi $k_B T / (m_0 B) = 1 / x$ untuk sistem magnet dua keadaan menurut Persamaan. (18.33). Pada $T = 0$, semua putaran disejajarkan dengan medan magnet, jadi $M = M_0$.

Saat T meningkat, lebih banyak putaran dipromosikan ke keadaan atas sehingga magnet saat melemah. Untuk T besar, M adalah kira-kira sebanding dengan $1 / T$, yang dikenal sebagai hukum Curie.

GAMBAR 18–4Entropi tanpa dimensi $S / (Nk_B)$ versus suhu tak berdimensi $k_B T / (m_0 B) = 1 / x$ untuk a sistem magnet dua negara menurut Persamaan. (18.34). Di $T = 0$, semua putaran sejajar dengan

$$S \rightarrow \begin{cases} 0 & \text{as } T \rightarrow 0 \\ Nk_B \ln 2 & \text{as } T \rightarrow \infty \end{cases} \quad (18.35)$$

Hasil terakhir ini dapat diperoleh dengan mudah dengan mengganti $p_1 = p_2 = 1/2$ di tengah anggota Persamaan. (18.24)

Alternatifnya, kita bisa menggunakan Persamaan. (18.26) untuk mendapatkan energi bebas Helmholtz

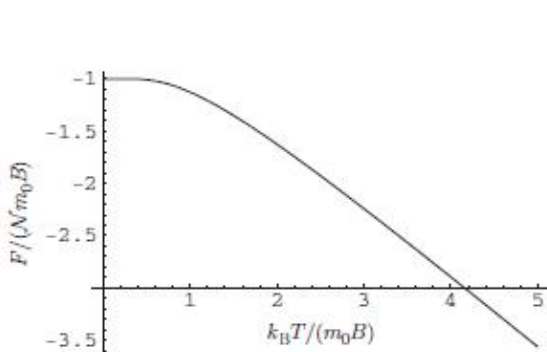
$$F = -Nk_B T \ln(e^x + e^{-x}) = -Nk_B T [x + \ln(1 + e^{-2x})] \quad (18.36)$$

Perhatikan bahwa Persamaan. (18.36) juga hasil dari $F = U - TS$ dengan U diberikan oleh Persamaan. (18.31) dan S diberikan dengan Persamaan. (18.34). Kita juga bisa membedakan Persamaan. (18.36) terhadap T untuk mendapatkan $-S$, dan kemudian dapatkan energi internal dari $U = F + TS$. Plot F versus T dalam unit berdimensi ditunjukkan pada Gambar 18–5.

Dapat di tulis

$$F \rightarrow \begin{cases} -Nm_0 B & \text{as } T \rightarrow 0 \\ -Nk_B \ln 2 & \text{as } T \rightarrow \infty \end{cases} \quad (18.37)$$

Pada suhu rendah, F berperilaku seperti energi internal; Namun, pada suhu tinggi, itu berperilaku seperti $-TS$ dan menjadi linier di T saat S menjenuhkan ke nilai konstan.



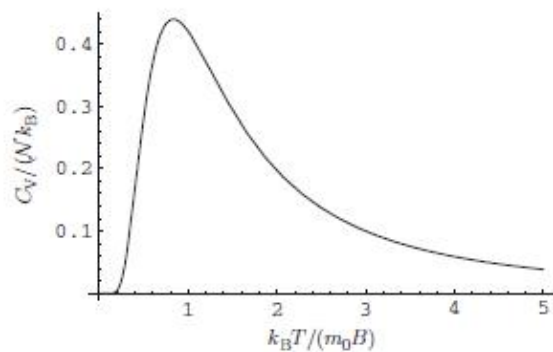
GAMBAR 18–5Energi bebas Helmholtz tanpa dimensi $F / (Nm_0 B)$ versus suhu tanpa dimensi $k_B T / (m_0 B) = 1 / x$ untuk sistem magnet dua keadaan menurut Persamaan. (18.36). Pada $T = 0$, F sama dengan U . Untuk T besar, F hampir sama dengan $-TS$ dengan S hampir sama konstan.

Akhirnya, kita dapat membedakan U sehubungan dengan T untuk mendapatkan kapasitas panas C_V di volume konstan, menghasilkan

$$C_V = Nk_B \frac{4x^2}{(e^x + e^{-x})^2} = Nk_B x^2 \operatorname{sech}^2(x) \quad (18.38)$$

di mana $\operatorname{sech} x = 1 / \cosh x$ adalah fungsi garis potong hiperbolik. Plot C_V versus T in unit berdimensi ditunjukkan pada Gambar 18–6. Puncak. dekat $m_0 B = k_B T$ disebut puncak Schottky dan terjadi saat populasi dari tingkat atas meningkat pada kecepatan maksimum dengan

medan magnet, jadi $S = 0$. Sebagai $T \rightarrow \infty$, setengah dari putaran sejajar dengan bidang dan setengahnya sejajar berlawanan dengan bidang, jadi $S / (Nk_B) \rightarrow \ln 2 = 0,693$.



GAMBAR 18–6Kapasitas panas tanpa dimensi $C_V / (Nk_B)$ versus suhu tak berdimensi $k_B T / (m_0 B) = 1 / x$ untuk sistem magnet dua-negara menurut Persamaan. (18.38). Puncak Schottky terjadi pada $k_B T / (m_0 B) \approx 0,834$ sebagai putaran dipromosikan ke negara bagian atas dengan meningkatnya T . Ketika T menjadi sangat besar, populasi di atas negara bagian menjadi hampir sama dengan negara bagian yang lebih rendah dan dapat meningkat sangat sedikit saat T meningkat, menghasilkan C_V menurun ke nol.

meningkatnya T . Pada T tinggi, $C_v \rightarrow 0$ karena populasi negara bagian menjadi sama dan tidak ada lagi peningkatan energi yang mungkin terjadi T meningkat.

18.3 Osilator Harmonik

Dilihat kasus di mana masing-masing partikel kami adalah harmonik satu dimensi osilator, tetap di lokasi, dengan Hamiltonian

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2, \quad (18.39)$$

di mana p adalah momentum, x adalah koordinat, misal, dan k adalah konstanta pegas. Tingkat energi kuantum osilator semacam itu dapat diperoleh dalam gambar Schrödinger dengan menggunakan operasi momentum $P = -i\hbar\partial/\partial x$ dan menyelesaikan waktu independen.

Persamaan Schrödinger

$$H\psi_n = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)\psi_n = \epsilon_n\psi_n, \quad (18.40)$$

untuk menentukan fungsi gelombang ψ_n dan energi n dari status stasioner. Faktanya bahwa fungsi gelombang ψ_n harus pergi ke nol jauh di luar lead potensial $(k/2)x^2$ ke himpunan fungsi gelombang yang diijinkan yang memiliki paritas $(-1)^n$, di mana $n = 0, 1, 2, \dots$ adalah nol atau a tingkat energi bilangan bulat positif dan non-degenerasi.

$$\epsilon_n = \hbar\omega (n + 1/2), \quad (18.41)$$

dimana $\omega = \sqrt{k/m}$ adalah frekuensi sudut klasik osilator. Kuantitas $\hbar\omega/2$ adalah dikenal sebagai energi titik nol. Karena energi dalam termodinamika memiliki nol yang berubah ubah, kita akan menghitung fungsi termodinamika dengan menggunakan tingkat energi yang digeser

$$\epsilon_n = \hbar\omega n, \quad (18.42)$$

Menggunakan Persamaan. (18.42) daripada Persamaan. (18.41) akan mempengaruhi fungsi partisi tetapi tidak akan mempengaruhi probabilitas p_n atau entropi S . Energi internal dan semua termodinamika lainnya potensi akan diturunkan dengan jumlah konstan $N\hbar\omega/2$.

Fungsi partisi

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\epsilon_n) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(\beta\hbar\omega n) = \sum_{n=0}^{\infty} y^n, \quad (18.43)$$

di mana $\beta = 1/(k_B T)$ dan $y = e^{-x}$, dengan $x = \beta\hbar\omega$. Deret geometris dalam Persamaan. (18.43) bisa dijumlahkan dengan mencatat bahwa $yz = z - 1$ yang mengarah ke $z = 1/(1 - y)$ atau

$$z = \frac{1}{1 - e^{-x}}, \quad (18.44)$$

Dari Persamaan. (18.26), kami menentukan energi bebas Helmholtz menjadi

$$F = Nk_B T \ln(1 - e^{-x}) \quad (18.45)$$

Oleh karena itu entropi adalah

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -Nk_B \left[\ln(1 - e^{-x}) - \frac{xe^{-x}}{1 - e^{-x}} \right], \quad (18.46)$$

di mana kami telah menggunakan $\partial x / \partial T = -x/T$. Energi internal adalah

$$U = F + TS = Nk_B T \frac{xe^{-x}}{1 - e^{-x}} = N\hbar\omega \frac{1}{e^x - 1}, \quad (18.47)$$

Persamaan (18.47) awalnya diturunkan oleh Planck [55]. Mengingat Persamaan. (18.42), itu kuantitas

$$\langle n(T) \rangle = \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, \quad (18.48)$$

dapat dianggap sebagai rata-rata termal ($\langle n(T) \rangle$) dari bilangan kuantum n . Rendah suhu, ($\langle n(T) \rangle \approx \exp(\hbar\omega/k_B T) - 1$), jadi

$$U \approx N \hbar\omega \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right), \text{ rendah } T, \quad (18.49)$$

Pada T tertinggi, di dapat

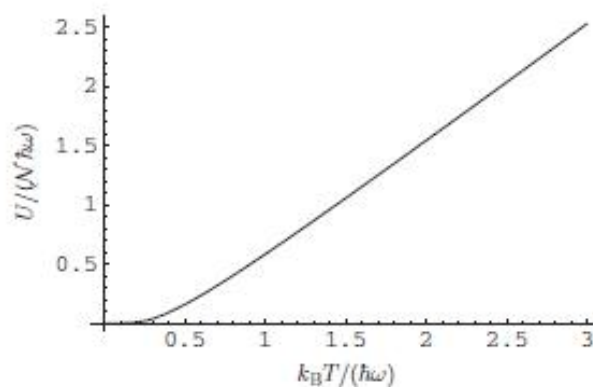
$$\langle n(T) \rangle = \frac{1}{1 + x + x^2/2 + \dots - 1} = \frac{1}{x + x^2/2 + \dots} \approx \frac{1}{x} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (18.50)$$

Jadi

$$U \approx N k_B T, \text{ tinggi } T, \quad (18.51)$$

Perhatikan bahwa Persamaan. (18.51) tidak bergantung ω dan akan berlaku untuk dimensi satu mana pun osilator harmonik, tanpa memandang massa atau konstanta gaya. Kita akan lihat nanti bahwa hasil yang diberikan oleh Persamaan. (18.51) sama dengan yang akan diberikan oleh mekanika statistik klasik (kontinum energi, tidak ada keadaan kuantum) di semua suhu. Memang, seperti $\omega \rightarrow 0$ yang kita miliki $x \rightarrow 0$ jadi ekspansi di Persamaan. (18.50) akan berlaku untuk setiap $T > 0$. Planck mengakui itu hasil pada suhu rendah akan berbeda secara signifikan jika tingkat energinya sama terkuantisasi.

Gambar 18–7 menunjukkan plot energi internal versus suhu. Pada suhu rendah, hampir tidak ada osilator yang dapat dieksitasi ke keadaan tereksitasi pertama, jadi $\langle n(T) \rangle \approx 1$. Oleh karena itu, U tetap sangat kecil sampai $x \approx 1$, atau $k_B T \approx \hbar\omega$, di mana suhu U dimulai meningkat secara signifikan, akhirnya menjadi linier di T karena semakin banyak status kuantum menjadi sangat sibuk.



GAMBAR 18–7 Energi internal tanpa dimensi $U / (N\hbar\omega) = \langle n(T) \rangle$ versus suhu tanpa dimensi $k_B T / (\hbar\omega) = 1 / x$ untuk osilator harmonik satu dimensi menurut Persamaan. (18.47). Saat T meningkat dari nol, Persamaan. (18.49) menunjukkan bahwa U meningkat sangat sedikit. Untuk T besar, Persamaan. (18.51) menunjukkan bahwa U meningkat hampir linier dengan T .

Contoh Soal 18.1. Hitung probabilitas p_n bahwa osilator tunggal adalah kuantum negara bagian n . Kemudian hitung secara langsung nilai rata-rata $\langle n \rangle$ dan karenanya verifikasi langsung Persamaan. (18.48).

Solusi 18.1. dari persamaan . (18.11), (18.42), dan (18.44)

$$P_n = \exp[n\beta\hbar\omega]/z = e^{-nx}/z = e^{-nx}(1 - e^{-x}), \quad (18.52)$$

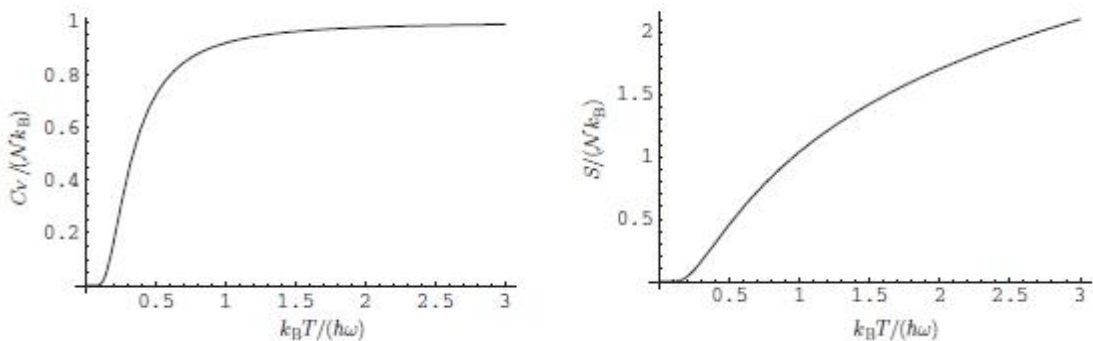
Dimana $x = \beta\hbar\omega$. Jadi

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n p_n = z^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} = z^{-1} \frac{\partial}{\partial x} z = -\frac{\partial}{\partial x} \ln z = \frac{1}{e^x - 1}, \quad (18.53)$$

Persamaan (18,53) setara dengan menghitung energi rata-rata osilator tunggal dari $-\partial / \partial \beta \ln z$ dan kemudian membaginya dengan $\hbar \omega$. Memang, Persamaan. (18.12) bisa digunakan untuk menghitung U dalam Persamaan. (18.47) langsung dari $\ln z$ daripada dari F dan S. Kapasitas panas osilator harmonik satu dimensi N adalah

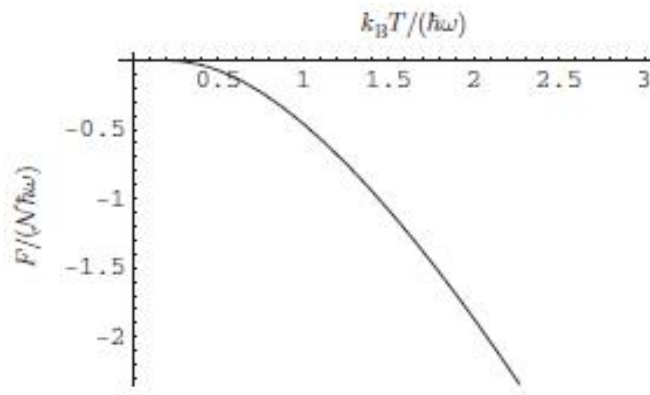
$$C_v = Nk_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \tag{18.54}$$

yang diplot pada Gambar 18–8. Perhatikan pada suhu tinggi C_v mendekati nilai konstan Nk_B . Berbeda dengan sistem dua keadaan, osilator harmonik memiliki tak hingga jumlah keadaan, jadi U terus meningkat dengan T seperti yang dijelaskan oleh Persamaan. (18.51). Demikian pula, entropi tidak memenuhi saat T meningkat, seperti halnya untuk subsistem memiliki jumlah negara yang terbatas. Gambar 18-9 menunjukkan plot entropi versus suhu. Ketika T meningkat dari nol, S praktis tetap nol sampai keadaan tereksitasi pertama menjadi terisi secara signifikan. Persamaan (18.46) menunjukkan bahwa



GAMBAR 18–8Kapasitas panas tanpa dimensi $C_v / (Nk_B)$ versus suhu tak berdimensi $k_B T / (\hbar \omega) = 1 / x$ untuk osilator harmonik satu dimensi ke Persamaan. (18.54). Pada temperatur tinggi, C_v cenderung a konstan, Nk_B , perilaku yang sangat berbeda dari subsistem dua negara, Gambar 18–6.

GAMBAR 18–9Entropi tanpa dimensi $S / (Nk_B)$ versus suhu tak berdimensi $k_B T / (\hbar \omega)$ untuk osilator harmonik satu dimensi menurut Persamaan. (18.46). Pada suhu rendah, S tetap dekat nol hingga status tereksitasi pertama terisi. Di tempat tinggi suhu, S terus meningkat dengan T karena ada banyak negara bagian yang harus diduduki.



GAMBAR 18–10 Energi bebas Helmholtz tanpa dimensi $F / (N\hbar\omega)$ versus suhu tanpa dimensi $k_B T / (\hbar\omega)$ untuk satu dimensi osilator harmonik menurut Persamaan. (18.45). F menurun dengan meningkatnya T pada tingkat yang terus meningkat, seperti yang dijelaskan oleh Persamaan. (18.56).

$$s \approx Nk_B \left[1 + \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right) \right], T \text{ tinggi} \quad (18.55)$$

Gambar 18-10 menunjukkan plot energi bebas Helmholtz versus suhu. Karena $\partial F / \partial T = -S < 0$, F menurun dengan meningkatnya T . From Eq. (18.45) kita melihat bahwa itu menyimpang secara logaritmik, itu adalah,

$$T \approx -Nk_B \left[1 + \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right) \right], T \text{ tinggi}, \quad (18.56)$$

18.3.1 Aplikasi: Kapasitas Panas Kristal

Kapasitas kalor dari kristal satu dimensi dapat dimodelkan dengan mempertimbangkan suatu sistem terdiri dari osilator harmonik satu dimensi. Atom-atom dalam kristal bergetar posisi kesetimbangannya dengan amplitudo yang meningkat saat suhu meningkat. Model Einstein adalah model sederhana yang didasarkan pada gagasan bahwa padatan dapat dikarakterisasi oleh osilator harmonik dengan frekuensi efektif tunggal, ω_E , frekuensi Einstein. Jadi kapasitas panas C_E diberikan oleh Persamaan. (18.54) yang kami tulis ulang di formulir

$$C_E = Nk_B \frac{x_E^2 \exp x_E}{[\exp(x_E) - 1]^2}; x_E := \frac{T_E}{T}, \quad (18.57)$$

dimana suhu Einstein $T_E := \hbar\omega_E / k_B$. Tentu saja grafik $C_E / (Nk_B)$ versus T / T_E terlihat seperti Gambar 18–8. Titik infleksi terletak pada sekitar $T = 0,4261 T_E$, jadi T_E adalah kira-kira di lutut kurva, setelah itu C_E praktis konstan. Model Einstein menghasilkan kurva dengan bentuk yang benar, tetapi detailnya salah pada suhu rendah. Untuk padatan tiga dimensi, kapasitas panas yang sesuai akan lebih besar dengan faktor 3 karena osilasi ke arah yang berbeda dipisahkan. Model yang lebih baik dapat didasarkan pada perlakuan yang memungkinkan atom bergetar digabungkan satu sama lain. Dalam kursus fisika keadaan padat, ditunjukkan bahwa osilasi dari atom dapat dijelaskan dalam bentuk satu set gelombang yang terdelokalisasi secara spasial, masing-masing dengan frekuensinya sendiri. Selanjutnya, masing-masing gelombang ini memiliki tingkat energi non-degenerasi yang sama sebagai osilator harmonik satu dimensi pada frekuensi yang sesuai. Untuk terdekat interaksi tetanggasaja, dapat ditunjukkan bahwa frekuensi sudut yang diperbolehkan adalah didistribusikan menurut fungsi distribusi.

$$D(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1 - (\omega/\omega_0)^2}} \frac{1}{\omega_0} \text{ untuk } \omega \leq \omega_0; D(\omega) = 0 \text{ untuk } \omega > \omega_0, \quad (18.58)$$

Jadi, banyaknya osilator yang memiliki frekuensi antara ω dan $\omega + d\omega$ adalah $D(\omega) d\omega$. Di sini, ω_0 mewakili frekuensi maksimum dari setiap osilator, dan dapat dikaitkan dengan "Konstanta pegas" dan massa atom yang bergetar. Fungsi $D(\omega)$ dinormalisasi sehingga

$$\int_0^{\omega_0} D(\omega) d\omega = N, \quad (18.59)$$

Untuk mendapatkan energi internal total, kami membentuk integral

$$U = \int_0^{\omega_0} D(\omega)(n)\hbar\omega d\omega = \int_0^{\omega_0} D(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T)} d\omega, \quad (18.60)$$

dimana Persamaan. (18.48) telah digunakan. Pada suhu tinggi, kita dapat memperluas eksponensial dalam Persamaan. (18.60) untuk mendapatkan

$$U \approx \int_0^{\omega_0} D(\omega)k_B T d\omega = N k_B T, \quad (18.61)$$

independen dari detail $D(\omega)$, hasil yang sama seperti Persamaan. (18.51).

Pada suhu berapa pun, kami dapat menghitung kapasitas panas

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = k_B \int_0^{\omega_0} D(\omega) \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 d\omega, \quad (18.62)$$

Dengan mengganti $y = \hbar\omega / k_B T$ ke dalam integral ini, kita memperoleh

$$C = N k_B \frac{2}{\pi} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_0}\right) \int_0^{y_0} \frac{y^2 e^y}{(e^y - 1)^2} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{y}{y_0}\right)^2}} dy, \quad (18.63)$$

di mana $y_0 = \hbar\omega_0 / k_B T$. Pada suhu yang sangat rendah, kita memiliki $y_0 \approx \infty$ dan integralnya bisa dievaluasi untuk menghasilkan $\pi^2 / 3$. Oleh karena itu, kami memperoleh

$$C = N k_B \frac{2}{\pi} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_0}\right), T \text{ rendah} \quad (18.64)$$

Persamaan (18.64) menunjukkan bahwa C linier di T pada T rendah dan tidak kecil secara eksponensial, seperti itu akan untuk model Einstein (lihat Persamaan (18.54) untuk x besar).

Dalam tiga dimensi, Perhitungan sepanjang garis serupa menunjukkan bahwa $C = 3Nk_B T$ di T tinggi dan $C \propto T^3$ di T rendah.

18.3.2 Aplikasi: Radiasi Benda Hitam

Planck [55, 56] beralasan bahwa radiasi berasal dari lubang yang sangat kecil di dalam rongga, yang dikenal sebagai radiasi benda hitam, dapat ditangani dengan asumsi bahwaradiasi berada dalam kesetimbangan dengan osilator harmonik yang membentuk atom bergetar rongga. Khususnya, Planck mengasumsikan bahwa energi radiasi pada frekuensi ν hanya dapat dipancarkan dalam jumlah $h\nu$ di mana $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ sekarang kita sebut konstanta Planck. Ini ternyata menjadi tebakan terilhami yang sekarang dapat sepenuhnya dibenarkan oleh mekanika kuantum. Nama "benda hitam" berasal dari fakta bahwa setiap radiasi yang masuk sangat kecil lubang akan memantulkan berkali-kali dari dinding rongga dan sangat tidak mungkin untuk keluar, jadi tubuh berperilaku seperti penyerap yang hampir sempurna.

Radiasi terdiri dari gelombang elektromagnetik yang memiliki vektor listrik dan magnet tegak lurus dengan arah perambatannya. Medan listrik untuk gelombang seperti itu bisa jadi direpresentasikan dalam notasi kompleks oleh

$$E = E_0 e^{1(k \cdot r - \omega t)}, \quad (18.65)$$

dimana dipahami bahwa kita akan mengambil bagian yang sebenarnya untuk mendapatkan lapangan yang sebenarnya. Di sini, E_0 adalah amplitudo kompleks, $r = (x, y, z)$ adalah vektor posisi dalam koordinat Kartesius, $k = (k_x, k_y, k_z)$ adalah vektor gelombang yang menunjuk ke arah rambat, ω berbentuk sudut frekuensi, dan t adalah waktu. Bidang ini harus memenuhi persamaan gelombang

$$\nabla^2 E = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}, \quad (18.66)$$

Yang menghasilkan

$$\omega = ck, \quad (18.67)$$

dimana $k = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$ adalah besarnya vektor gelombang. Medan listrik harus juga memenuhi $\nabla \cdot E = 0$ yang membutuhkan $k \cdot E_0 = 0$, sehingga E tegak lurus dengan arah propagasi. Jadi, ada dua mode independen, yang dikenal sebagai polarisasi, yang bersesuaian ke dua orientasi ortogonal medan listrik di bidang tegak lurus ke arah perambatan. Mendampingi medan listrik yang diberikan oleh Persamaan. (18.65) adalah a medan magnet B yang dapat ditulis dalam bentuk yang sama. Kemudian dari persamaan Maxwell $\nabla \times E = - (1/c) \partial B / \partial t$, kita dapat menyimpulkan $B = \hat{k} \times E$, di mana $\hat{k} = k/k$ adalah vektor satuan di arah perambatan. Ini menunjukkan bahwa medan magnet yang sesuai berada di kanan sudut ke medan listrik dan dalam fase. Kita juga harus menerapkan kondisi batas untuk memperhitungkan dinding rongga. Ini bisa dilakukan hanya dengan mengasumsikan rongga menjadi kotak kubus dengan panjang tepi L yang ujung-ujungnya berada sejajar dengan sumbu Cartesian. Idealisasi ini bermakna karena radiasi yang dipancarkan dua benda hitam yang berbeda pada suhu yang sama harus sama; jika tidak, bersinar energi dapat ditransmisikan dari satu benda ke benda lain tanpa adanya suhu perbedaan, pelanggaran hukum kedua termodinamika. Lagipula, ini pasti benar di setiap rentang frekuensi dengan menggunakan argumen yang sama dengan penambahan filter menghilangkan frekuensi lain. Kita bisa menggunakan fungsi nyata untuk ladang dan membuatnya menghilang di dinding kotak, tetapi untuk gelombang perjalanan dari bentuk Persamaan. (18.65) lebih mudah untuk menggunakan kondisi batas periodik. Jadi, kita membutuhkan $E(x, y, z, t) = E(x + L, y, z, t)$ dan demikian pula untuk disimpulkan arah y dan z

$$kx = 2\pi n_x/L; ky = 2\pi n_y/L; kz = 2\pi n_z/L, \quad (18.68)$$

di mana n_x, n_y , dan n_z adalah bilangan bulat, baik positif maupun negatif. Jadi, frekuensinya $\omega(k) = \omega(|k|)$ dari mode diketahui dan membentuk himpunan diskrit. Bagaimanapun, ini penting untuk menyadari bahwa ini semua didasarkan pada teori elektromagnetik klasik dan tidak ada hubungannya lakukan dengan mekanika kuantum. Kuantisasi sebenarnya masuk dari teori kuantum bidang yang berada di luar cakupan buku ini.²⁰ Menurut teori itu, diperbolehkan energi dari setiap mode diberikan oleh $nh\nu = n\hbar\omega$, di mana $n = 0, 1, 2, \dots$ adalah bilangan bulat, adil Adapun osilator harmonik dengan frekuensi sudut yang sama, sesuai dengan Planck hipotesis terinspirasi. Oleh karena itu kita dapat menggunakan Persamaan. (18.48) untuk rata-rata termal, $n(T)$, dari kuantum nomor n . Jadi, energi panas radiasi diberikan oleh

$$U = 2 \sum_k \frac{\hbar \omega(k)}{\exp\left(\frac{\hbar \omega(k)}{k_B T}\right) - 1}, \quad (18.69)$$

dengan $\omega(k)$ adalah frekuensi gelombang elektromagnetik yang memiliki vektor gelombang k . Ini jumlah dapat diubah menjadi integral dengan mengakui bahwa untuk L yang cukup besar nilai yang diizinkan dari k berjarak dekat dan oleh karena itu hampir kontinu. Berdasarkan Persamaan. (18.67), untuk setiap polarisasi akan ada satu mode untuk setiap volume k spasi ukuran $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = (2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V$, di mana V adalah volume kotak. Jadi, untuk beberapa orang fungsi $F(k)$,

$$\sum_k F(k) = \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z} \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z F(k) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{semua } k} d^3k F(k), \quad (18.70)$$

Tetapi untuk kasus khusus di mana F hanya bergantung pada besarnya k , kita dapat menggunakan Koordinat bola dalam ruang k dengan elemen volume $d^3k = 4\pi k^2 dk$ untuk mendapatkan nilai yang baik hasil

$$\sum_k F(|k|) \rightarrow \frac{V}{2\pi^3} \frac{1}{c^3} \int_0^\infty 4\pi k^2 dk F(|k|), \quad (18.71)$$

Akhirnya, dalam kasus $F(|k|) = f(\omega(k))$, kita dapat mengonversi menjadi integral di atas $\omega = ck$ dengan menggunakan $dk = (dk/d\omega) d\omega = d\omega/c$ untuk mendapatkan

$$\sum_k F(|k|) \rightarrow \frac{V}{2\pi^3} \frac{1}{c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega f(\omega), \quad (18.72)$$

Dari persamaan (18.69) di dapat

$$U = \frac{V}{\pi^2} \frac{1}{c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}, \quad (18.73)$$

$x = \hbar \omega / k_B T$ di ganti dalam integral ini untuk mendapatkan

$$U = \frac{V(k_B T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (18.74)$$

Nilai integralnya adalah $\pi^4/15$, jadi kepadatan energinya

$$u_v := \frac{U}{V} = \frac{(k_B T)^4 \pi^2}{15 c^3 \hbar^3}, \quad (18.75)$$

Persamaan (18.74) dapat digunakan untuk menghitung fluks, J , radiasi benda hitam dari yang kecil lubang di rongga dengan mengenali bahwa radiasi merambat pada kecepatan c dan jatuh ke area tertentu dari semua arah yang mengarah dari belahan bumi ke pusatnya. Hasil fluks dari komponen normal radiasi tersebut, maka $J = c u_v f_{\text{geo}}$, dimana faktor geometri

$$f_{\text{geo}} := \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{1}{4}, \quad (18.76)$$

Jadi

$$J = \frac{1}{4} c u_v = \sigma_{SB} T^4, \quad (18.77)$$

Dimana

$$\sigma_{SB} := \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 4.67 \times 10^{-8} \text{ watt } m^2 K^{-4}, \quad (18.78)$$

dikenal sebagai konstanta Stefan-Boltzmann. Hukum T^4 untuk radiasi benda hitam ini telah dikonfirmasi secara eksperimental.

Kita juga dapat menyimpulkan distribusi spektral radiasi benda hitam dengan mengalikannya Persamaan. (18.73) oleh $c/4V$ dan mengekstrak integrand untuk mendapatkan

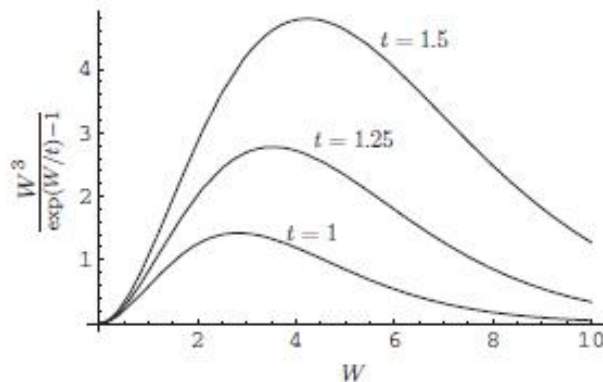
$$j_\omega = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}; \int_0^\infty j_\omega d\omega = J. \quad (18.79)$$

Oleh karena itu, kuantitas $j_\omega d\omega$ adalah daya per satuan luas radiasi yang dipancarkan dalam sudut tersebut interval frekuensi $d\omega$ berpusat sekitar ω .

Kita dapat menyelidiki bentuk distribusi spektral ini sebagai fungsi suhu dengan memperkenalkan suhu referensi yang berubah-ubah T_0 , suhu tanpa dimensi $t := T / T_0$, dan frekuensi sudut tak berdimensi $W := \hbar\omega / k_B T_0$. Kemudian

$$j_\omega d\omega = J_W dW = \frac{15}{\pi^4} \sigma_{SB} T_0^4 \frac{W^3}{\exp\left(\frac{W}{t}\right) - 1} dW, \quad (18.80)$$

Gambar 18-11 menunjukkan plot distribusi spektral berdimensi radiasi menurut ke Persamaan. (18.80) sebagai fungsi frekuensi tak berdimensi, W , untuk tiga tak berdimensi



GAMBAR 18-11 Plot distribusi spektral berdimensi menurut Persamaan. (18.80) sebagai fungsi dari dimensi frekuensi, W , untuk tiga temperatur tak berdimensi, $t = 1$, $t = 1,25$, dan $t = 1,5$. Puncak kurva ini meningkat tingginya $1,42 t^3$, melebar sebanding dengan t , dan pindah ke frekuensi yang lebih tinggi $W = 2,82 t$ dengan meningkatnya t . Itu luas di bawah setiap kurva adalah $(\pi^4 / 15) t^4$.

suhu, t . Saat t meningkat, puncak kurva ini bertambah tinggi dan berpindah ke frekuensi yang lebih tinggi. Puncak terjadi pada $\hbar\omega / k_B T = W / t = 2.82$, yang terbukti dari kurva bawah dimana $T = T_0$. Ini terkadang disebut sebagai hukum perpindahan Wien dan dapat digunakan untuk memperkirakan suhu bintang dari frekuensi dominannya radiasi. Ketinggian puncak kurva pada Gambar 18–11 adalah $1,42 t^3$ dan area di bawahnya setiap kurva adalah $(\pi^4 / 15) t^4$, jadi $\int_0^\infty J_W dW = \sigma_{SB} T^4 = J$, sesuai dengan Persamaan. (18.77).

Perhatikan bahwa distribusi spektral radiasi yang diberikan oleh Persamaan. (18.80) setuju dengan pengamatan akrab berikut: Saat tubuh dipanaskan ke suhu yang lebih tinggi dan lebih tinggi, mulai bersinar, pertama merah ceri kusam, lalu oranye agak lebih cerah, lalu kuning, lalu putih, lalu putih kebiruan, dengan intensitas yang terus meningkat.

Kembali ke Persamaan. (18.79), kami mencatat dalam batas klasik $\hbar \rightarrow 0$ bahwa $\hbar \omega / [\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1] \rightarrow k_B T$, jadi

$$\int_0^\infty j_\omega d\omega = \frac{1}{4\pi^2 c^2} \int_0^\infty k_B T \omega^2 d\omega = 2\pi c \int_0^\infty k_B T \lambda^{-4} d\lambda, \quad (18.81)$$

dimana panjang gelombang $\lambda = 2\pi c / \omega$. Integral ini tidak bertemu, yang pertama di $\omega \rightarrow \infty$ dan yang terakhir pada $\lambda \rightarrow 0$. Sebelum munculnya mekanika kuantum, ini dikenal sebagai bencana ultraviolet. Mekanika kuantum menyelesaikan masalah ini secara luas ω karena $j_\omega \sim \omega^3 \exp(-\hbar \omega / k_B T)$ yang sangat teredam karena probabilitas yang sangat rendah dari menggairahkan quanta energi tinggi $\hbar \omega$. Hipotesis kuantisasi energi Planck [55, 56] adalah kunci untuk menghilangkan singularitas ini dan merangsang perkembangan teori kuantum

18.4 Rotator Linear Kaku

sistem dianggap setiap partikel adalah rotator linier kaku, seperti diatomik molekul dengan hanya dua derajat kebebasan rotasi. Lihat Bagian 21.3.2 dan Lampiran F untuk konteks dan detail lebih lanjut. Tingkat energi terkuantisasi adalah

$$\varepsilon(j) = j(j+1)\varepsilon_0 \quad (18.82)$$

di mana j adalah nol atau bilangan bulat positif, yaitu, $j = 0, 1, 2, \dots$ dan konstanta $\varepsilon_0 = \hbar^2 / 2I$. Di sini, I adalah momen inersia dari rotator dengan dua derajat kebebasan yang dimiliki momen-momen utama inersia $(I, I, 0)$. Dalam hal ini, masing-masing tingkat energi mengalami penurunan sesuai dengan status $2j+1$. Oleh karena itu, fungsi partisi untuk setiap partikel adalah

$$z = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp[-j(j+1)x], \quad (18.83)$$

dimana $x = \varepsilon_0 / k_B T$. Dalam Persamaan. (18.83), penting untuk dicatat bahwa faktor degenerasi $2j+1$ muncul karena fungsi partisi adalah penjumlahan atas status kuantum, bukan hanya energi level.

Untuk suhu tinggi, x kecil dan tingkat energinya terus menerus. Kita oleh karena itu dapat mengganti penjumlahan j dengan sebuah integral. Jadi

$$z \approx \int_0^{\infty} (2j+1) \exp[-j(j+1)x] dj. \quad (18.84)$$

Kami menetapkan $y = j(j+1)x$ di mana $dy = (2j+1)x dj$ dan Persamaan. (18.84) menjadi

$$z = \frac{1}{x} \int_0^{\infty} \exp[-y] dy = \frac{1}{x} = \frac{k_B T}{\varepsilon_0} = \frac{1}{\beta \varepsilon_0}, \quad (18.85)$$

Hasil ini juga dapat diturunkan dari mekanika statistik klasik (lihat Persamaan (20.123)). Dari Persamaan. (18.25) kami dengan mudah mendapatkan

$$U = N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \beta + \ln \varepsilon_0) = \frac{N}{\beta} = N k_B T, \quad (18.86)$$

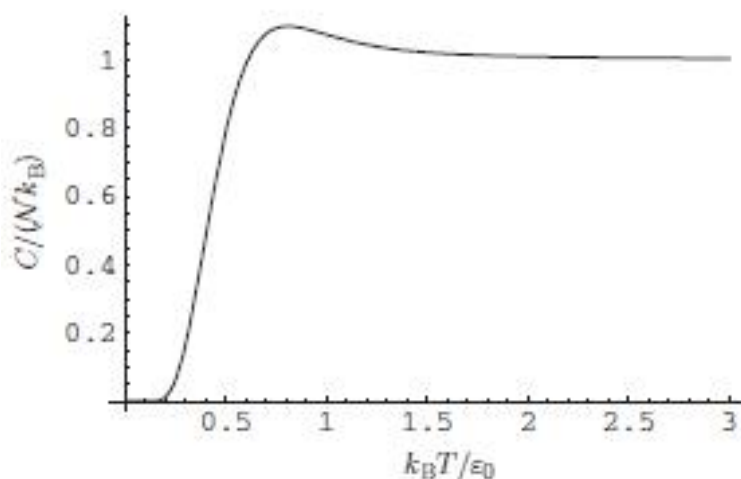
independen dari ε_0 . Ini ternyata hasil yang sama seperti yang akan diperoleh untuk klasik alat pemutar. Kapasitas panas yang sesuai adalah $C = N k_B$, yang menjelaskan mengapa gas diatomik memiliki kapasitas panas yang lebih tinggi (dengan permol R) daripada gas monatomik.

Untuk suhu rendah, x sangat besar dan deret eksponensial terputus dengan sangat cepat, yang mengarah ke

$$z \approx 1 + 3e^{-2x} + 5e^{-6x} + \dots \quad (18.87)$$

Dari Persamaan. (18.25), maka didapatkan

$$\frac{U}{N \varepsilon_0} = -\frac{\partial}{\partial x} \ln z = \frac{6e^{-2x} + 30e^{-6x}}{1 + 3e^{-2x} + 5e^{-6x}} + \dots \quad (18.88)$$



GAMBAR 18–12Plot kapasitas panas tak berdimensi $C / (Nk_B)$ versus suhu tak berdimensi $k_B T / \epsilon_0$ untuk linier rotator kaku. Perhatikan terutama overshoot dari nilai asimtotik, yang sangat berbeda dari monotonik peningkatan C untuk osilator harmonik.

Untuk kapasitas panas suhu rendah,

$$C = 12 N k_B x^2 e^{-2x}. \quad (18.89)$$

Ketika diamati bahwa C menghilang secara eksponensial sebagai $T \rightarrow 0$ dan oleh karena itu naik sangat lambat sebagai T peningkatan pertama. Untuk nilai suhu antara, seseorang harus menggunakan ekspansi seri atau perhitungan numerik. Plot kapasitas panas tak berdimensi versus tak berdimensi suhu ditunjukkan pada Gambar 18-12. Berbeda dengan kapasitas kalor dari osilator harmonik, yang meningkat secara monoton dengan T , C untuk melewati maksimum rotator kaku sebelum menjadi asimtotik terhadap nilainya pada suhu tinggi.

Solusi perkiraan pada suhu tinggi dapat diperoleh dengan menggunakan Euler- Rumus jumlah maclaurin dibahas dalam Lampiran H dan hasilnya di

$$\frac{C}{Nk_B} = \left(1 + \frac{x^2}{45} + \frac{16x^3}{945} + O(x^4) \right), \quad (18.90)$$

Persamaan. (18.90) menunjukkan dengan jelas bahwa C asimtot Nk_B dari nilai yang lebih besar sebagai $T \rightarrow \infty$.

Ansambel Kanonik

Dalam Bab 16, kami memperkenalkan ansambel mikrokanonis yang didasarkan pada hipotesis fundamental bahwa semua keadaan mikro dari sistem yang terisolasi, kompatibel dengan keadaan makro dan memiliki energi tetap dan variabel makro tertentu lainnya, adalah sama mungkin. Ansambel ini sangat penting secara teoritis tetapi sulit digunakan karena dari masalah berat menghitung jumlah keadaan mikro. Oleh karena itu kami akan menggunakan itu untuk mendapatkan ansambel yang lebih berguna, yang dikenal sebagai ansambel kanonik, itu lebih dari itu penurut. Untuk melakukan ini, kami menyerahkan pengetahuan yang tepat tentang energi sistem minat kami dan sebutkan suhunya sebagai gantinya. Meski demikian, rata-rata energi masih akan diketahui dengan presisi tinggi dan akan memainkan peran energi internal termodinamika. Itu suhu sistem kami dapat ditentukan melalui kontak dengan reservoir panas, di mana kasus sistem kami tidak terisolasi. Versi klasik dari ansambel ini, dibahas di bab berikutnya, dikembangkan oleh Gibbs yang menamakannya “disebut distribusi fase resmi”[4, p. 32].

19.1 Tiga Derivasi

Ansambel kanonik dapat diturunkan dalam beberapa cara, yang semuanya mengarah pada hal yang sama hasil akhir dalam batas termodinamika. Karena pentingnya ansambel ini, kami menyajikan tiga derivasi, yang masing-masing menekankan aspek ensemble itu tidak transparan dari yang lain. Metodologi derivasi kedua akan digunakan di Bab 21 untuk mendapatkan ansambel kanonik agung dan metodologi yang ketiga derivasi akan digunakan dalam Bab 22 untuk mendapatkan sejumlah ansambel dari seorang jenderal ekspresi untuk entropi.

19.1.1 Turunan dari Microcanonical Ensemble I

Kami memperoleh ansambel kanonik dari ansambel mikrokanonis dengan menerapkan hipotesis fundamental untuk sistem total terisolasi dengan E_T energi tetap, yang terdiri dari a reservoir R dan sistem \mathcal{I} yang diinginkan. Sistem \mathcal{I} sendiri, mungkin sangat besar dan terdiri sejumlah subsistem, atau partikel, yang mungkin berinteraksi satu sama lain. Kami berasumsi bahwa sistem \mathcal{I} memiliki status kuantum ε_i dan variabel makro ekstensifnya, selain energi, tetap. Indeks i menunjukkan status kuantum tertentu, sehingga sebenarnya mewakili aset lengkap bilangan kuantum.

Misalkan sistem \mathcal{I} berada dalam keadaan kuantum tertentu i memiliki energi ε_i . Kemudian reservoir memiliki energi $E_T - \varepsilon_i$. Untuk sistem total, jumlah keadaan mikro bisa dinyatakan sebagai produk dari jumlah keadaan mikro reservoir, R , dan bilangan negara mikro dari sistem bunga,, dalam bentuk

$$\Omega_T^i = \Omega_R(E_T - \mathcal{E}_i)\Omega(\mathcal{E}_i) = \Omega_R(E_T - \mathcal{E}_i) \times 1 = \Omega_R(E_T - \mathcal{E}_i). \quad (19.1)$$

Dengan kata lain, sistem \mathcal{I} berada dalam satu negara mikro tertentu, jadi untuk sistem bunga, $\Omega(\mathcal{E}_i) = 1$; oleh karena itu, hanya jumlah keadaan mikro reservoir yang harus dihitung. Sebuah persamaan yang mirip dengan Persamaan. (19.1) berlaku jika sistem \mathcal{I} dalam keadaan kuantum j . Seperti yang dijelaskan di Bagian 16.1, probabilitas sistem berada dalam keadaan makro tertentu dengan energi E , volume V , dan jumlah partikel N sebanding dengan $\Omega(E, V, N)$, yang merupakan jumlah dari angkanya dari keadaan mikro yang sama-sama mungkin. Oleh karena itu, rasio probabilitas P_i dari sistem \mathcal{I} berada di eigenstate i dengan probabilitas P_j dari sistem \mathcal{I} berada di eigenstate j adalah

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{\Omega_R(E_T - \mathcal{E}_i)}{\Omega_R(E_T - \mathcal{E}_j)} = \frac{\exp[S_R(E_T - \mathcal{E}_i)/k_B]}{\exp[S_R(E_T - \mathcal{E}_j)/k_B]}, \quad (19.2)$$

dimana $S_R(E_R)$ adalah entropi reservoir dalam keadaan berenergi E_R . Kami sekarang berasumsi bahwa reservoir R sangat besar sehingga $|\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_i| \ll |E_T - \mathcal{E}_j|$ untuk setiap negara bagian \mathcal{I} . Kemudian oleh berkembang dalam seri Taylor yang kami peroleh ¹

$$\begin{aligned} S_R(E_T - \mathcal{E}_i) &= S_R[(E_T - \mathcal{E}_j) + (\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_i)] = S_R(E_T - \mathcal{E}_j) + (\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_i) \frac{\partial S_R}{\partial E_R} + \dots \\ &= S_R(E_T - \mathcal{E}_j) + \frac{\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_i}{T_R} + \dots, \end{aligned} \quad (19.3)$$

dimana T_R adalah temperatur reservoir. Substitusi ke Persamaan. (19.2) dan pembatalan dari faktor $\exp[S_R(E_T - \mathcal{E}_j)/k_B]$ yang diberikan

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{\exp(-\mathcal{E}_i/k_B T_R)}{\exp(-\mathcal{E}_j/k_B T_R)}. \quad (19.4)$$

Persamaan (19.4) menyatakan bahwa probabilitas P_i dari sistem \mathcal{I} berada di eigenstate i adalah sebanding dengan faktor Boltzmann $\exp(-\mathcal{E}_i/k_B T)$ di mana kita telah menghilangkan subskrip R on T untuk kesederhanaan ² Kita dapat memperoleh probabilitas yang dinormalisasi dengan membaginya dengan total fungsi partisi

$$Z = \sum_j \exp(-\beta \mathcal{E}_j) \quad (19.5)$$

Untuk memperoleh

$$P_i = \frac{\exp(-\beta \mathcal{E}_i)}{Z}, \quad (19.6)$$

Dimana $\beta = 1/(k_B T)$. Dalam Persamaan. (19.5), jumlahnya di atas semua status kuantum dari system bunga. Persamaan (19.5) menyerupai persamaan sebelumnya untuk probabilitas

pekerjaan $p_i = \exp(-\beta \varepsilon_i)/Z$ dari subsistem dapat dibedakan yang berinteraksi lemah kecuali bahwa kita sekarang

1 Rasio suku orde dua dengan orde pertama adalah $-(\varepsilon_j - \varepsilon_i)/(2C_R T_R)$, di mana C_R adalah kapasitas kalor dari waduk. Kami berasumsi bahwa C_R sangat besar sehingga istilah ini dan istilah orde tinggi dapat diabaikan. Ini adalah pada dasarnya definisi reservoir panas.

2 Kita masih harus ingat, bagaimanapun, bahwa ensemble kanonik berlaku untuk sistem yang bersentuhan dengan panas reservoir suhu konstan T . Mengingat bahwa variabel lain yang luas dari sistem dipertahankan konstan dalam hal ini penurunan, ansambel kanonik akan berhubungan secara termodinamika dengan energi bebas Helmholtz

berurusan dengan keadaan dan tingkat energi dari *keseuruhan sistem*. Energi internal kita sistem adalah

$$U = \sum_i P_i \varepsilon_i = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad (19.7)$$

yang menyerupai $U = -N \partial \ln z / \partial \beta$ kecuali faktor N sekarang hilang karena kita berurusan dengan Z untuk seluruh sistem.

Akhirnya, kita mendapatkan energi bebas Helmholtz F dari sistem \mathcal{I} . Karena $F = U - TS$ dan $S = -\partial F / \partial T$, kita melihat bahwa F memenuhi persamaan diferensial

$$F - T \frac{\partial F}{\partial T} = U, \quad (19.8)$$

yang dalam istilah β , bisa ditulis ulang dalam bentuk

$$F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (19.9)$$

Sisi kiri Persamaan. (19.9) segera dikenali sebagai $\partial(\beta F) / \partial \beta$, jadi mungkin saja terintegrasi untuk mendapatkan

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z + \frac{a}{\beta}, \quad (19.10)$$

dimana a adalah fungsi integrasi (independen dari β). Oleh karena itu entropi adalah

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{U}{T} + k_B \ln Z - k_B a. \quad (19.11)$$

Tetapi ketika $T \rightarrow 0$, hanya keadaan dasar dengan degenerasi g_0 dan energi ε_0 yang ditempati, jadi $Z \rightarrow g_0 \exp(-\beta \varepsilon_0)$ and $\ln Z \rightarrow \ln g_0 - \beta \varepsilon_0$. Demikian pula, sebagai $T \rightarrow 0$ kita memiliki $U \rightarrow \varepsilon_0$, jadi Persamaan. (19.11) menjadi

$$S(T \rightarrow 0) = k_B \ln g_0 - k_B a. \quad (19.12)$$

Konsisten dengan Persamaan. (16.2), bagaimanapun, kami membutuhkan³

$$S(T \rightarrow 0) = k_B \ln g_0, \quad (19.13)$$

yang berarti fungsi integrasi $a = 0$. Dengan demikian Persamaan (19.10) menjadi

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (19.14)$$

3 Perhatikan bahwa nilai $S(T \rightarrow 0)$ menurut Persamaan (19.13) bukan nol karena kemungkinan degenerasi keadaan dasar. Ini akan benar-benar nol untuk keadaan dasar non-degenerasi yang $g_0 = 1$. Jika degenerasi ini sangat besar, katakanlah dengan urutan $g_0 = q^N$, di mana q adalah bilangan bulat dan N adalah jumlah subsistem atau "partikel" di sistem, maka $S(T \rightarrow 0)$ akan menjadi $N k_B \ln q$ yang akan ekstensif dan signifikan. Jika tidak, $S(T \rightarrow 0)$ adalah praktis nol.

yang menyerupai hasil kami sebelumnya untuk interaksi lemah yang identik tetapi dapat dibedakan subsistem dengan N hilang dan z diganti dengan Z . Persamaan (19.14) juga bisa ditulis formulir

$$\sum_j \exp(-\beta \mathcal{E}_j) = \exp(-\beta F), \quad (19.15)$$

yang menunjukkan hubungan antara gambar mikroskopis (di sebelah kiri) dan gambar makroskopis (di sebelah kanan).

$$S = \frac{U}{T} - \frac{F}{T} = k_B \beta U + k_B \ln Z = -k_B \sum_{i=1}^K P_i \ln P_i = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\ln Z}{\beta} \right]. \quad (19.16)$$

Perhatikan bahwa kuantitas $-\sum_{i=1}^K P_i \ln P_i = D\{P_i\}$ adalah fungsi gangguan informasi teori yang dibahas dalam Bagian 15.1

19.1.2 Turunan dari Microcanonical Ensemble II

Kami memberikan turunan alternatif ansambel kanonik dari mikrokanonik ensemble dengan mengikuti prosedur pada bagian sebelumnya tetapi menghitung secara langsung probabilitas P_i dari keadaan mikro tertentu dari sistem yang diminati. Probabilitas ini adalah rasio dari Ω_T^i diberikan oleh Persamaan (19.1) dengan jumlah total keadaan mikro $\Omega_T(E_T)$ (ET) saat system bunga tidak terbatas pada negara mikro tertentu

$$P_i = \frac{\Omega_T^i}{\Omega_T(E_T)} = \frac{\Omega_R(E_T - \mathcal{E}_i)}{\Omega_T(E_T)} = \frac{\exp[S_R(E_T - \mathcal{E}_i)/k_B]}{\exp[S_T(E_T)/k_B]}. \quad (19.17)$$

Karena entropi sistem komposit adalah aditif, kita punya

$$S_T(E_T) = S_R(E_T - U) + S(U), \quad (19.18)$$

di mana U adalah energi internal (rata-rata) dari sistem yang diinginkan pada kesetimbangannya

negara tak terbatas. Oleh karena itu, kami dapat menyusun ulang Persamaan (19.17) dalam bentuk

$$P_i = \frac{\exp[-S(U)/k_B] \exp[S_R(E_T - \mathcal{E}_i)/k_B]}{\exp[S_R(E_T - U)/k_B]}. \quad (19.19)$$

Tapi

$$S_R[E_T - \mathcal{E}_i] = S_R[(E_T - U) + (U - \mathcal{E}_i)] = S_R(E_T - U) + \frac{U - \mathcal{E}_i}{T_R} + \dots, \quad (19.20)$$

di mana kami telah berkembang atas dasar bahwa $\beta = 1/k_B T$. Substitusi ke Persamaan (19.19) menghasilkan

$$P_i = \exp[-S(U)/k_B] \exp[U/k_B T_R] \exp[-\mathcal{E}_i/k_B T_R]. \quad (19.21)$$

Menjatuhkan subskrip pada TR dan menggunakan , Persamaan (19.21) dapat ditulis di bentuk ringkas

$$P_i = \exp(\beta F) \exp(-\beta \mathcal{E}_i), \quad (19.22)$$

where $F = U - TS$ is the Helmholtz free energy. Since $\sum_i P_i = 1$, Eq. (19.22) yields

$$\exp(-\beta F) = \sum_i \exp(-\beta \mathcal{E}_i) = Z \quad (19.23)$$

n kesepakatan dengan hasil kami sebelumnya, Persamaan. (19.14) dan (19.15)

19.1.3 Derivasi III: Distribusi Paling Mungkin

Di bagian ini, kami memberikan turunan lain dari ansambel kanonik tetapi dari sudut pandang distribusi yang paling mungkin. Kami mempertimbangkan sejumlah besar N_{ens} sistem identik, masing-masing memiliki volume V yang sama dan jumlah partikel yang sama N , dan masing-masing dalam keadaan kuantum stasioner.4 Sistem ini menyusun ansambel dan mereka berbagi energi total $N_{\text{ens}} E$ yang konstan, di mana E adalah energi rata-rata per system anggota ensemble berada dalam keadaan eigen yang memiliki energi E_i sehingga kemungkinannya terjadinya keadaan eigen tersebut adalah $P_i = N_i / N_{\text{ens}}$. Himpunan $\{N_i\} = N_1, N_2, \dots, N_r$ sedemikian rupa sehingga $\sum_{i=1}^r N_i = N_{\text{ens}}$ yang setara dengan 5

$$\sum_{i=1}^r P_i = 1. \quad (19.24)$$

Since $\sum_{i=1}^r N_i E_i = N_{\text{ens}} \bar{E}$, we also have

$$\sum_{i=1}^r P_i E_i = \bar{E}. \quad (19.25)$$

Jumlah cara membangun ansambel semacam itu adalah

$$W_{\text{ens}}\{N_i\} := \frac{N_{\text{ens}}!}{N_1! N_2! \dots N_r!}. \quad (19.26)$$

Kami ingin memilih himpunan $\{N_i\}$ untuk memaksimalkan $W_{\text{ens}}\{N_i\}$ dengan tunduk pada batasan di atas Karena $d \ln x = (1/x) dx$, terjadi maksimum $\ln x$ pada nilai x yang sama dengan

nilai maksimum x . Oleh karena itu, untuk kenyamanan, kami memaksimalkan $\ln W_{\text{ens}}$. Dengan bantuan perkiraan Stirling yang kita miliki

$$\ln W_{\text{ens}} = \mathcal{N}_{\text{ens}} \ln \mathcal{N}_{\text{ens}} - \sum_{i=1}^r \mathcal{N}_i \ln \mathcal{N}_i = -\mathcal{N}_{\text{ens}} \sum_{i=1}^r P_i \ln P_i. \quad (19.27)$$

Karena \mathcal{N}_{ens} adalah konstanta, kita bisa memaksimalkan fungsinya

$$D\{P_i\} = - \sum_{i=1}^r P_i \ln P_i, \quad (19.28)$$

tunduk pada kendala Persamaan. (19.24) dan (19.25). Setelah himpunan $\{N_i\}$ ditentukan, W_{ens} adalah jumlah keadaan mikro dari seluruh ansambel, jadi $k_B \ln W_{\text{ens}}$ mewakili entropi dari keseluruhan ensemble. Jadi, $S = (1 / \mathcal{N}_{\text{ens}}) k_B \ln W_{\text{ens}}$ adalah entropi per sistem dari ensemble. Oleh karena itu, ia memainkan peran entropi termodinamika dari sistem yang ensemble mewakili. Oleh karena itu kami memiliki

$$S = -k_B \sum_{i=1}^r P_i \ln P_i = k_B D\{P_i\}, \quad (19.29)$$

di mana $D\{P_i\}$ terlihat sebagai ukuran tak berdimensi dari entropi. Kami mencatat bahwa $D\{P_i\}$ adalah sama dengan fungsi gangguan pada Bagian 15.1, yang telah kami tunjukkan (lihat yang pertama Contoh masalah) dari bentuknya yang merupakan aditif untuk sistem komposit. Tapi inilah kami memaksimalkan $D\{P_i\}$ tunduk pada Persamaan kendala tambahan (19.25) pada energi rata-rata anggota ansambel yang memiliki energi berbeda. Untuk ansambel mikrokanonis, semua anggota ansambel memiliki energi yang sama. Dalam proses maksimalisasi, kami menangani kendala dengan menggunakan pengali Lagrange β dan α dan menyelesaikan masalah tersebut.

$$\frac{\partial}{\partial P_j} \left(- \sum_{i=1}^r P_i \ln P_i - \beta \sum_{i=1}^r P_i \mathcal{E}_i - \alpha \sum_{i=1}^r P_i \right) = 0 \quad (19.30)$$

dengan setiap P_j sekarang (sementara) dianggap sebagai variabel independen. Kami dapatkan

$$- \ln P_j - 1 - \beta \mathcal{E}_j - \alpha = 0, \quad (19.31)$$

yang dapat dieksponensial untuk memberi

$$P_j = e^{-\alpha-1} e^{-\beta \mathcal{E}_j}. \quad (19.32)$$

Menjumlahkan Persamaan (19.32) atas semua nilai j dan menerapkan Persamaan kendala (19.24) memungkinkan kita untuk menentukan bahwa $\exp(-\alpha - 1) = 1 / Z$, di mana $Z = \sum_j \exp(-\beta \mathcal{E}_j)$ adalah fungsi partisi sebagai diberikan oleh Persamaan (19.5). Oleh karena itu, Persamaan (19.32) menjadi

$$P_j = \frac{\exp(-\beta \mathcal{E}_j)}{Z}. \quad (19.33)$$

Tetap menentukan pengali Lagrange β . Secara formal, ini bisa dilakukan di hal E° dengan memenuhi Persamaan kendala. (19.25) tetapi ini akan menyebabkan sulit persamaan transcendental untuk β . Oleh karena itu, seseorang mengambil pendekatan alternatif dengan menarik bagi termodinamika yang memungkinkan β diidentifikasi sebagai kuantitas fisik. Untuk memperkuat identifikasi ini, kami mengakui bahwa energi E_i dari status eigen tergantung pada volume V dari sistem⁶ dan jumlah partikelnya N . Kemudian

$$d\bar{E} = \sum_{i=1}^r \mathcal{E}_i dP_i + \sum_{i=1}^r P_i d\mathcal{E}_i = \sum_i \mathcal{E}_i dP_i + \sum_{i=1}^r P_i \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} dV + \sum_{i=1}^r P_i \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial N} dN. \quad (19.34)$$

Dari Persamaan (19.29), diferensial entropi adalah

$$dS = -k_B \sum_{i=1}^r (1 + \ln P_i) dP_i = -k_B \sum_{i=1}^r \ln P_i dP_i = k_B \beta \sum_{i=1}^r \mathcal{E}_i dP_i, \quad (19.35)$$

Dimana ' $\sum_i dP_i = 0$ ' telah digunakan pada langkah kedua dan ketiga Substitusi Persamaan (19.35) menjadi Persamaan (19.34) lalu memberikan

$$d\bar{E} = (k_B \beta)^{-1} dS + \sum_{i=1}^r P_i \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V} dV + \sum_{i=1}^r P_i \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial N} dN. \quad (19.36)$$

Perbandingan Persamaan (19,36) dengan $dU = T dS - p dV + \mu dN$ dan identifikasi $E^- = U$ menunjukkan bahwa $\beta = 1 / (k_B T)$ seperti yang diharapkan, kami juga menyimpulkan

$$p = - \sum_{i=1}^r P_i \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial V}; \quad \mu = \sum_{i=1}^r P_i \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial N}. \quad (19.37)$$

Menurut Persamaan (19.37), tekanan p dapat diinterpretasikan secara heuristik seperti $\partial E_i / \partial V$ gaya per satuan luas yang terkait dengan setiap keadaan dan $\partial E_i / \partial N$ adalah energi per partikel terkait dengan masing-masing negara. Dari bentuk Persamaan. (19.35) dan (19.36), kita melihat bahwa dS dalam hasil entropi dari perubahan populasi P_i di E_i tetap; namun, pekerjaan yang dapat dibalik hasil dari perubahan dE° energi pada konstanta S , dan karena itu dari perubahan E_i pada populasi konstan P_i dan nomor partikel tetap N . Demikian pula, potensial kimianya μ hasil dari perubahan E_i dengan N pada populasi konstan P_i dan tetap V . Menyadari bahwa filosofi dari ansambel ini adalah menentukan T dan mengambil apapun E^- sesuai, kita kembali ke notasi termodinamika dan menulis Persamaan (19.25) di formulir

$$U = \sum_{i=1}^r P_i \mathcal{E}_i, \quad (19.38)$$

di mana penjumlahannya meliputi semua status. Dari Persamaan. (19.29) dan (19.33) kami menyimpulkan bahwa

$$TS = -k_B T \sum_{i=1}^r P_i (-\beta \mathcal{E}_i - \ln Z) = U + k_B T \ln Z. \quad (19.39)$$

Dengan demikian energi bebas Helmholtz

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z \quad (19.40)$$

dalam perjanjian dengan Persamaan (19.14) atau (19.23). Sebagai prosedur alternatif, kami dapat mengidentifikasi β dengan membandingkan dU dengan dS pada konstan V dan N , dalam hal ini $dU = T dS$. Maka kita dapat menghitung S dari Persamaan. (19,39) dan hasil dalam Persamaan (19.37) dapat diperoleh dari $p = - \partial F / \partial V$, $\mu = - \partial F / \partial N$ dan Persamaan (19.33). Sebelum meninggalkan bagian ini, kami menyatakan bahwa sebagai ganti nilai yang paling mungkin dari P_j atau, ekuivalen $N_j = N_{\text{ens}} P_j$, kita bisa menangani nilai rata-rata N_j sehubungan dengan jumlah $W_{\text{ens}} \{N_i\}$ diberikan oleh Persamaan (19.26). Secara khusus,

$$\langle N_j \rangle = \frac{\sum_{\{N_i\}} N_j W_{\text{ens}} \{N_i\}}{\sum_{\{N_i\}} W_{\text{ens}} \{N_i\}}, \quad (19.41)$$

di mana jumlah tersebut akan diambil alih semua nilai dari himpunan $\{N_i\}$ yang kompatibel dengan kendala Persamaan. (19.24) dan (19.25), ditulis dalam istilah N_i . Dengan cara agak perhitungan teknis dan panjang (misalnya, lihat Schrödinger [99, p. 27] atau Pathria [8, p. 46]), itu dapat ditunjukkan bahwa N_j dan N_j yang dihitung untuk distribusi yang paling mungkin adalah sama dalam batas $N_{\text{ens}} \rightarrow \infty$.

19.2 Teorema Faktorisasi

Jika sistem ketertarikan kita dapat didekomposisi menjadi sejumlah M elemen yang dapat dibedakan yang memiliki energi interaksi dapat diabaikan dan yang status kuantumnya dapat ditempati terlepas dari pendudukan status kuantum elemen lain, maka fungsi partisi dari faktor sistem menjadi produk dari fungsi partisi elemen. Jadi

$$Z = \prod_{\ell=1}^M Z^{(\ell)}, \quad (19.42)$$

di mana $Z()$ adalah fungsi partisi dari elemen $()$. Kami akan membuktikan teorema ini untuk dua elemen tetapi hasilnya jelas dapat diperpanjang ke sejumlah elemen dengan dekomposisi lebih lanjut. Kami mengganti kuantum tunggal nomor i dengan bilangan kuantum komposit jk dan tulis

$$\mathcal{E}_{jk} = \mathcal{E}_j^{(1)} + \mathcal{E}_k^{(2)}, \quad (19.43)$$

di mana superskrip berkaitan dengan dua elemen. Fungsi partisi menjadi

$$Z = \sum_{jk} \exp[-\beta \mathcal{E}_{jk}] = \sum_{jk} \exp[-\beta \mathcal{E}_j^{(1)}] \exp[-\beta \mathcal{E}_k^{(2)}] = Z^{(1)} Z^{(2)}, \quad (19.44)$$

Dimana

$$Z^{(1)} = \sum_j \exp[-\beta \mathcal{E}_j^{(1)}]; \quad Z^{(2)} = \sum_k \exp[-\beta \mathcal{E}_k^{(2)}]. \quad (19.45)$$

19.2.1 Partikel yang Dapat Dibedakan dengan Interaksi yang Dapat Diabaikan

Kita dapat memulihkan hasil sebelumnya (Bab 18) untuk N yang berinteraksi sangat lemah (artinya energi interaksi yang dapat diabaikan) partikel identik tetapi dapat dibedakan (subsistem) dengan mencatat bahwa energi E_i dari setiap keadaan adalah jumlah energi $\varepsilon_j^{(m)}$ individu partikel m dalam status kuantum n

$$Z = \sum_i \exp(-\beta \mathcal{E}_i) = \sum_{jkl\ldots} \exp[-\beta(\varepsilon_j^{(1)} + \varepsilon_k^{(2)} + \varepsilon_l^{(3)} + \cdots)] = \prod_m \sum_n \exp(-\beta \varepsilon_n^{(m)}) = z^N. \quad (19.46)$$

Dari Persamaan (19.46), kami memperoleh

$$\ln Z = N \ln z, \quad \text{partikel yang dapat dibedakan identik,} \quad (19.47)$$

dan persamaan kami sebelumnya (lihat Bagian 18.1.1 untuk ringkasan) untuk partikel yang identik tetapi dapat dibedakan dengan energi interaksi yang dapat diabaikan dipulihkan. Pembaca didorong untuk mempelajari banyak contoh di Bab 18. Jika partikelnya identik tapi tidak bisa dibedakan, misalnya partikel yang ideal gas yang berbagi volume yang sama, maka pekerjaan status partikel individu tidak merupakan negara merdeka dan teorema faktorisasi membutuhkan modifikasi, sebagai diilustrasikan di bagian selanjutnya untuk gas ideal klasik. Jika partikelnya adalah fermion identic atau boson identik, fungsi gelombang mereka harus mematuhi statistik kuantum sehingga pendudukan status kuantum mereka berkorelasi dan faktorisasi fungsi partisi kanonik tidak mungkin. Dalam Bab 21, kami memperkenalkan ansambel kanonik agung yang memungkinkan faktorisasi fungsi partisi utama untuk gas Fermi dan Bose yang ideal.

19.3 Gas Ideal Klasik

Untuk gas ideal klasik, partikel yang identik tidak berinteraksi, tetapi karena mereka berbagi volume yang sama mereka tidak dapat dibedakan. Dalam hal ini, dekomposisi sederhana itu mengarah ke Persamaan (19.46) tidak berlaku, karena pertukaran partikel tidak merupakan keadaan kuantum baru. Namun demikian, jika gas sangat encer, dalam arti bahwa Jumlah partikel jauh lebih kecil daripada jumlah status kuantum partikel tunggal yang dapat diakses, kemungkinan status terisi banyak akan sangat kecil. keadaan kuantum, yang kami maksud adalah keadaan yang faktor Boltzmannnya memberikan kontribusi yang signifikan ke fungsi partisi partikel tunggal pada suhu yang dipertimbangkan. Kami bisa Oleh karena itu perbaiki Persamaan (19.46) dengan membagi dengan $N!$ Yang merupakan jumlah permutasi dari N partikel di antara N partikel tunggal yang berbeda

$$Z \approx \frac{z^N}{N!}, \quad \text{encerkan partikel yang tidak bisa dibedakan,} \quad (19.48)$$

yang seperti itu

$$\ln Z \approx N \ln z - \ln N! \approx N \ln(z/N) + N, \quad \text{encerkan partikel yang tidak bisa dibedakan,} \quad (19.49)$$

di mana perkiraan Stirling untuk $\ln N!$ Telah digunakan. Perhatikan bahwa Persamaan (19.48) didasarkan pada

$$\mathcal{E}_i \rightarrow \varepsilon_j^{(1)} + \varepsilon_k^{(2)} + \varepsilon_\ell^{(3)} + \dots \quad (19.50)$$

dan fakta bahwa tidak penting lagi partikel mana (subsistem) yang berada dalam keadaan tertentu semua istilah di sisi kanan Persamaan (19,50) sesuai dengan partikel tunggal yang berbeda menyatakan, hasil dalam Persamaan (19.46) akan terlalu besar dengan tepat faktor $N!$. Jika beberapa dari status partikel tunggal adalah sama, maka $N!$ Akan menjadi perkiraan yang terlalu tinggi. Namun, jika, sistem ini encer dalam arti kemungkinan beberapa pekerjaan tunggal keadaan partikel dapat diabaikan, maka $N!$ Adalah perkiraan yang baik dari penghitungan berlebih dan Persamaan (19.48) berlaku kira-kira.7 Faktor $1 / N!$ Adalah faktor koreksi Gibbs yang sama yang kita diskusikan di Bagian 16.4.1 sehubungan dengan ansambel mikrokanonis, tetapi sekarang kita berada di a posisi untuk lebih memahami kondisi penerapannya.

19.3.1 Partikel Gratis dalam Kotak

Sebuah partikel bebas berstruktur bermassa m dalam kotak persegi panjang dengan dimensi H, K, L memiliki eigenstates dengan energi $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$ seperti yang dibahas dalam Bagian 16.4.1. Untuk periodic kondisi batas $\psi(x + H, y, z) = \psi(x, y, z)$, $\psi(x, y + K, z) = \psi(x, y, z)$, dan $\psi(x, y, z) + L = \psi(x, y, z)$, vektor gelombang k diberikan oleh Persamaan (16.51). Kami memperluas notasi kami dan menulis

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} (2\pi)^2 \left[\left(\frac{n_x}{H} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{K} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L} \right)^2 \right]. \quad (19.51)$$

Maka fungsi partisi partikel tunggal adalah

$$\begin{aligned} z &= \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp(-\beta \varepsilon_{n_x, n_y, n_z}) \\ &= \sum_{n_x} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi n_x}{H} \right)^2 \right] \sum_{n_y} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi n_y}{K} \right)^2 \right] \sum_{n_z} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi n_z}{L} \right)^2 \right] \\ &= \sum_{k_x} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 \right] \sum_{k_y} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_y^2 \right] \sum_{k_z} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 \right]. \end{aligned} \quad (19.52)$$

Persamaan (19.52) menunjukkan bahwa faktor fungsi partisi partikel tunggal, satu faktor untuk

setiap arah dalam ruang tiga dimensi, apalagi jika $k_B T$ lebih besar dibandingkan dengan pemisahan antar negara bagian, jumlah dalam Persamaan (19.52) dapat didekati dengan integral, yaitu,

$$\sum_{n_x} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi n_x}{H} \right)^2 \right] = \sum_{k_x} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 \right] \approx \frac{H}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 \right]. \quad (19.53)$$

Faktor $H / (2\pi)$ di ruas kanan Persamaan (19.53) muncul karena k_x berubah sebesar $2\pi / H$ sebagai n_x berubah satu per satu. Menerapkan Persamaan (19.53) ke masing-masing produk dalam Persamaan (19.52) memberi

$$\begin{aligned} z &= \frac{HKL}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2 \right] \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_y^2 \right] \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 \right] \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k}} d^3 k \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \right] = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (19.54)$$

Dalam Persamaan (19.54), integral pada baris kedua melebihi semua ruang \mathbf{k} . Untuk mendapatkan hasil akhir Hasilnya, seseorang dapat mengerjakan integral Cartesian, yang masing-masing memiliki kesamaan nilai $(mk_B T / 2\pi \hbar^2)^{1/2}$, atau lakukan integral tiga dimensi dalam koordinat kutub resepi

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k}} d^3 k, \quad (19.55)$$

yang valid ketika energi keadaan berjarak dekat dibandingkan dengan $k_B T$, menjadi tepat di limit $V \rightarrow \infty$, dalam hal ini jumlah di sisi kiri melebihi bilangan tak hingga negara bagian yang pemisahannya cenderung nol. Hasil kami di Persamaan (19.54) dapat ditulis dalam bentuk

$$z = V n_Q, \quad (19.56)$$

dimana

$$n_Q := \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (19.57)$$

dikenal sebagai konsentrasi kuantum. Panjang gelombang de Broglie adalah $\lambda_B = 2\pi \hbar / p$, di mana p adalah momentum sebuah partikel. Jika kita memperkirakan $p^2 / (2m) \sim k_B T$, kita mendapatkan panjang gelombang

$$\lambda_B \sim \lambda_T := \left(\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2}, \quad (19.58)$$

yang mengarah ke

$$n_Q = \frac{1}{\lambda_T^3}. \quad (19.59)$$

Untuk melihat kapan aproksimasi kami terhadap gas encer valid, kami mencatat bahwa besarnya fungsi partisi z adalah ukuran kasar dari jumlah kuantum partikel tunggal status dapat diakses oleh partikel pada suhu tertentu. Oleh karena itu, kami ingin z banyak lebih besar dari jumlah

partikelnya, yaitu z / N . Dengan mensubstitusikan z dari Persamaan (19.56), kita memperoleh $n_Q N / V =: n$ atau secara opsional $(\lambda^3 T) V / N = 1 / n$. Dengan kata lain, konsentrasi gas harus cukup rendah sehingga volume per partikel, $1 / n$ adalah sangat besar dibandingkan dengan kubus dari panjang gelombang termal. Untuk situasi di mana ini ketidaksetaraan tidak terpenuhi, efek kuantum menjadi penting dan partikel harus menjadi diperlakukan baik sebagai fermion atau boson, tergantung pada apakah putarannya setengah integral atau integral. Substitusi dari Persamaan (19.56) ke Persamaan (19.49) menghasilkan.

$$\ln Z = \mathcal{N} \ln(V/\mathcal{N}) + \mathcal{N} \ln n_Q + \mathcal{N}, \quad \text{ideal gas.} \quad (19.60)$$

Oleh karena itu, energi bebas Helmholtz adalah

$$F = -\mathcal{N} k_B T \ln(V/\mathcal{N}) - \mathcal{N} k_B T \ln n_Q - \mathcal{N} k_B T, \quad \text{ideal gas,} \quad (19.61)$$

yang merupakan fungsi ekstensif, seperti yang dipersyaratkan. Dengan menerapkan Persamaan (19.7) ke $\ln Z$ yang dinyatakan oleh Persamaan (19.60), kami dapatkan

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\mathcal{N} \ln(V/\mathcal{N}) + \mathcal{N} \ln n_Q + \mathcal{N}] = \frac{3}{2} \mathcal{N} \frac{\partial \ln \beta}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \mathcal{N} k_B T, \quad \text{ideal gas,} \quad (19.62)$$

konsisten dengan kapasitas panas konstan $C_V = (3/2) N k_B$ seperti yang diharapkan. Perhatikan bahwa hanya istilah di n_Q berkontribusi pada Persamaan (19.62) jadi hasil yang sama ini akan diperoleh jika kita telah menggunakan fungsi partisi (salah) $Z = zN$. Tekanan dapat ditentukan dengan diferensiasi Persamaan (19.61) untuk mendapatkan

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \mathcal{N} k_B T \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{\mathcal{N} k_B T}{V} = \frac{NRT}{V}, \quad \text{ideal gas,} \quad (19.63)$$

Yang diakui sebagai hukum gas ideal, lagi-lagi hasil yang sama akan diperoleh jika kita telah menggunakan fungsi partisi (salah) $Z = zN$. Di sisi lain, entropi dapat diperoleh dengan diferensiasi Persamaan (19.61) untuk mendapatkan

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \mathcal{N} k_B [\ln(n_Q V/\mathcal{N}) + (5/2)], \quad \text{ideal gas.} \quad (19.64)$$

Persamaan (19.64) dikenal sebagai persamaan Sackur-Tetrode dan membutuhkan penggunaan yang benar fungsi partisi $Z = zN / N!$. Konstanta entropi dalam Persamaan (19.64) telah diverifikasi oleh eksperimen.⁸ Perhatikan bahwa konstanta ini bergantung pada h (melalui n_Q) jadi asalnya adalah kuantum mekanik. Termodinamika klasik saja akan menghasilkan

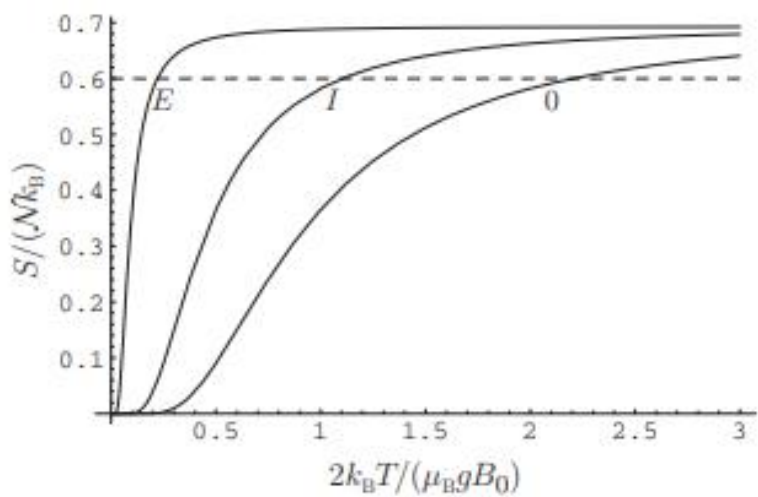
$$S = \mathcal{N} k_B [\ln(V/\mathcal{N}) + (3/2) \ln T] + \mathcal{N} s_0, \quad \text{ideal gas,} \quad (19.65)$$

dan tidak mungkin untuk menentukan konstanta s_0 . Demikian pula dengan potensial kimianya

(per partikel) adalah

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = k_B T \ln[N/(Vn_Q)] = k_B T \ln[p/(n_Q k_B T)], \quad \text{ideal gas}, \tag{19.66}$$

Dan membutuhkan penggunaan fungsi partisi yang benar. Dalam bentuk kedua dari ungkapan ini, kuantitas $p_Q = n_Q k_B T \propto T^{5/2}$ berperan sebagai tekanan kuantum.



GAMBAR 19–5 Entropi sebagai fungsi suhu untuk $J = 1/2$. Dari kanan ke kiri, kurva untuk $B = B_0, B_0/2$, dan $B_0/10$. Untuk T cukup tinggi, semua kurva akan jenuh pada $\ln 2 = 0,693$. Dalam proses hipotetis adiabatic demagnetisasi, misalkan sampel dimagnetisasi di medan kuat B_0 pada suhu T_0 , jadi diwakili oleh titik 0 yang memiliki entropi tak berdimensi 0.6. Jika sampel sekarang diisolasi dan dibalik mengalami demagnetisasi secara sentropis ke titik I , suhunya akan menjadi $B_0/2$. Jika demagnetisasi isentropic dilanjutkan ke titik E , suhunya menjadi $T_0/10$.

Orang mungkin bertanya-tanya bagaimana suhu sistem bisa turun tanpa ekstraksi panas. Jawaban atas misteri ini terletak pada tahap awal proses dimana sistem tersebut dimagnetisasi dengan menerapkan B_0 medan tinggi. Jika fluida pendingin mampu mempertahankan sistem pada suhu T_0 selama proses ini, dan jika prosesnya dapat dibalik, dan jumlah panas $|Q| = -T_0 \Delta S$ akan diekstraksi dari sistem. Kami tahu bahwa $\Delta S < 0$ karena S meningkat dengan T pada B tetap dan oleh karena itu S menurun dengan B pada T . Tetapi Jika Proses magnetisasi awal tidak dapat dibalik, bahkan lebih banyak panas harus diekstraksi. Demikian pula, jika proses demagnetisasi tidak dapat dibalik, entropi sistem akan naik sedikit dan suhu akhir akan sedikit lebih tinggi dari itu dihitung untuk proses reversibel.

19.4 Distribusi Maxwell-Boltzmann

Kita dapat memperoleh fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann (MB) untuk kecepatan molekul gas ideal dengan menggunakan Persamaan. (19.51) dalam limit.

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow \frac{1}{2} m v^2, \tag{19.67}$$

di mana $V^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Dengan mengikuti Persamaan. (19,50), kita mencatat bahwa perkiraan faktor koreksi $1/N!$ memberikan massa yang sama untuk setiap status partikel, jadi dapat diabaikan dalam menghitung fungsi kepadatan probabilitas $M(v)$ untuk kecepatan $V = v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}$ dari satu partikel, yang mengambil bentuk

$$M(v) = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right) \tag{19.68}$$

Konstanta A harus dipilih dengan normalisasi. Secara khusus, $M(V) d^3 v$ adalah probabilitas sebuah molekul gas yang memiliki kecepatan dalam elemen volume yang sangat kecil $d^3 v$ berpusat di sekitar V . Oleh karena itu, normalisasi

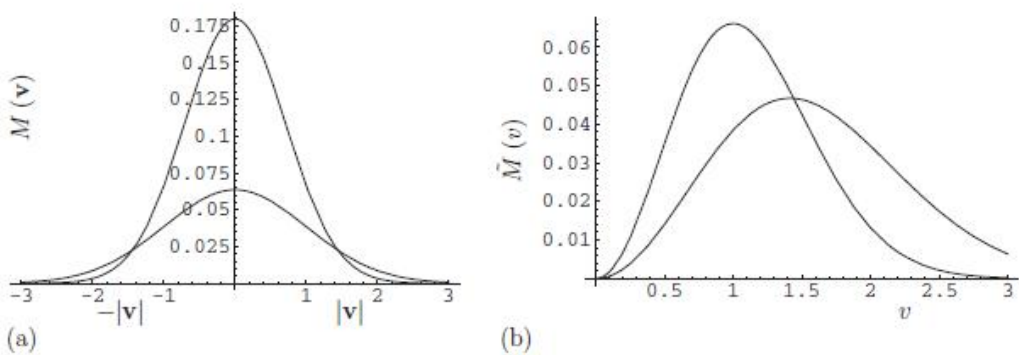
$$I = \int M(V)d^3 v = 4\pi A \int_0^\infty v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_bT}\right) dv = A \left(\frac{2\pi k_bT}{m}\right)^{3/2} \quad , \quad (19.69)$$

Yang mengarah ke

$$M(V) = \left(\frac{m}{2\pi k_bT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_bT}\right) \quad (19.70)$$

Seperti yang ditunjukkan pada Bagian 20.1, Persamaan. (19.70) juga dapat diperoleh dengan menggunakan kanonik klasik ansambel daripada dari limit klasik hasil mekanika kuantum disajikan di sini.

Persamaan (19.70) dibuat sketsa sebagai fungsi dari $| v |$ pada Gambar 19–1a. Perhatikan bahwa $M(v)$ adalah isotropik, dan karenanya hanya bergantung pada v , besarnya V , yang kita sebut sebagai



GAMBAR 19–1Distribusi Maxwell-Boltzmann untuk gas ideal. (a) Distribusi kecepatan, $M(v)$, menurut Persamaan. (19,70). (b) Distribusi kecepatan $\tilde{M}(v)$ menurut Persamaan. (19.75). Baik dalam (a) dan (b), sebagai ilustrasi, kurva dengan puncak yang lebih tinggi sesuai dengan $2k_B T / m = 1$ dan kurva dengan puncak yang lebih rendah ke $2k_B T / m = 2$, dalam satuan yang berubah-ubah.

kecepatan. Bentuk di sisi kanan Persamaan. (19.70) dikenal sebagai Gaussian yang dinormalisasi distribusi. Kecepatan rata-rata adalah

$$\langle V \rangle := \int V M(V)d^3 v = \left(\frac{m}{2\pi k_bT}\right)^{\frac{3}{2}} \int V \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_bT}\right) d^3 v = 0 \quad (19.71)$$

Ini bisa dilihat dengan menuliskan $V = v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}$, $V^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, $d^3 v = dv_x dv_y dv_z$ dan melakukan integral dalam koordinat Cartesian, yaitu,

$$\int_{-\infty}^\infty v_x \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_bT}\right) dv_x = 0 \quad (19.72)$$

Integral menghilang karena integrand adalah hasil kali dari fungsi ganjil dan fungsi v_x . Faktanya, faktor distribusi kecepatan menjadi distribusi normal fungsi untuk setiap komponen kecepatan Cartesian ⁹

⁹Diberikan N nomor a_1, \dots, a_N , produknya dilambangkan dengan $\prod_{j=1}^N a_j = a_1 x \ a_2 x \ ... \ x \ a_N$ Perhatikan bahwa jika α konstan, ini menyiratkan bahwa $\prod_{j=1}^N \alpha \ a_j = \alpha^N \prod_{j=1}^N a_j$

$$M(V)d^3 v = \prod_{i=x,y,z} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{m v_i^2}{2k_B T} \right) d v_i. \quad (19.73)$$

Oleh karena itu, nilai rata-rata dari setiap pangkat ganjil dari suatu komponen kecepatan akan hilang. Itu rata-rata kecepatan kuadrat adalah

$$\langle v^2 \rangle := \int v^2 M(V) d^3 v, \quad (19.74)$$

dan tidak lenyap. Karena v^2 tidak bergantung arah, kita dapat mengerjakan integral dalam koordinat kutub bola, seperti yang kita lakukan di Persamaan. (19.69). Untuk memfasilitasi pendekatan ini, kami dapat menulis elemen volume dalam bentuk $v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv$ dan mengintegrasikan sudut untuk mendefinisikan fungsi distribusi kecepatan

$$\tilde{M}(v) := \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta v^2 M(v) = 4\pi \quad (19.75)$$

$\tilde{M}(v)$ dinormalisasi sedemikian rupa

$$\int_0^\infty \tilde{M}(v) dv = 1 \quad (19.76)$$

Fungsi distribusi kecepatan $\tilde{M}(v)$ digambarkan pada Gambar 19–1b. Perhatikan bahwa fungsi ini memuncak pada nilai positif v karena v^2 yang berasal dari elemen volume $d^3 v$. $\tilde{M}(v) dv$ adalah kemungkinan menemukan partikel dengan kecepatan antara v dan $v + dv$, atau kemungkinan lain untuk menemukan partikel dengan kecepatan dalam kulit bola dari jari-jari dalam v dan jari-jari luar $v + dv$. Persamaan (19.74) karenanya dapat ditulis dalam formulir

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 \tilde{M}(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^4 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv = \frac{3k_B T}{m}, \quad (19.77)$$

Mengingat Persamaan. (19.73), kami memiliki $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = (1/3)\langle v^2 \rangle = k_B T / m$.

Berdasarkan Persamaan. (19.77), energi kinetik rata-rata adalah

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (19.78)$$

Persamaan (19.78) dapat diartikan bahwa terdapat $(1/2) k_B T$ dari kinetika rata-rata energi yang terkait dengan masing-masing derajat kebebasan translasi di tiga Cartesian (x , y , z) arah, yang konsisten dengan prinsip ekuipartisi energi yang valid dalam batas klasik suhu tinggi (lihat Bagian 20.2 dan 20.3). Panasnya Kapasitas satu mol gas ideal adalah $3R / 2$, atau sekitar 3 kal / mol. Penarikan bahwa energi rata-rata osilator harmonik satu dimensi pada suhu tinggi adalah $k_B T$; dalam hal ini, ada juga ekuipartisi energi, tetapi $(1/2) k_B T$ berasal dari kinetik energi dan $(1/2) k_B T$ berasal dari energi potensial. Jadi kapasitas kalor dari satu mol a padat, yang berperilaku seolah-olah setiap atom adalah osilator harmonik tiga dimensi menjadi $3R$, atau sekitar 6 cal / mol pada suhu tinggi.

Contoh Soal 19.1. Tentukan kecepatan rata-rata suatu partikel menurut MB distribusi.

Solusi 19.1. Kami menggunakan fungsi distribusi kecepatan yang diberikan oleh Persamaan. (19.75) untuk mendapatkan

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v \tilde{M}(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (19.79)$$

Meskipun kecepatan rata-rata menghilang, rata-rata kecepatan selalu positif tidak.

Contoh Soal 19.2. Tentukan kecepatan rata-rata sebuah partikel yang hanya bergerak ke arah x menurut distribusi MB.

Solusi 19.2. Kami mengintegrasikan lebih dari v_y dan v_z fungsi distribusi kecepatan yang diberikan oleh Persamaan. (19.73) untuk mendapatkan

$$M(v_x)dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (19.80)$$

Di sini, $M(v_x)$ adalah fungsi distribusi kecepatan untuk kecepatan di arah x , dinormalisasi diinterval $-\infty$ hingga ∞ . Kecepatan pada arah x adalah $|v_x|$ jadi rata-rata

$$\langle |v_x| \rangle = \int_0^\infty |v_x| M(v_x) dv_x = 2 \int_0^\infty v_x \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (19.81)$$

Ini setara dengan hanya menggunakan v_x positif dan menormalkan ulang. Hasil untuk kecepatan rata-rata di arah x adalah $\langle |v_x| \rangle = (2k_B T / \pi m)^{1/2}$, yang tidak hanya terkait dengan kecepatan rata-rata dalam tiga dimensi karena $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$.

19.5 Energy Dispersion

Ensembel kanonik dapat diterapkan pada sistem dalam kesetimbangan dengan reservoir panas seperti itu bahwa temperatur T -nya sama dengan temperatur reservoir. Oleh karena itu, energi seperti itu sistem tidak tepat tetap, meskipun energi rata-rata $\langle E \rangle$ yang kami identifikasi sebagai energi internal termodinamika U , diketahui dan diberikan oleh Persamaan. (19.7). Dengan kata lain, energi sistem yang berada pada konstanta T memiliki beberapa dispersi dan dapat menyimpang darinya nilai rata-rata, $\langle E \rangle = U$. Berbicara secara dinamis, kita dapat memikirkan energi dari sistem semacam itu berfluktuasi dalam waktu. Dispersi ini dapat diukur dengan menghitung momen-momen tinggi energi sehubungan dengan probabilitas yang diberikan oleh Persamaan. (19.6). Kami melanjutkan untuk menghitungnya momen kedua relatif terhadap nilai rata-ratanya, yaitu

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle := \langle (E - U)^2 \rangle = \langle E^2 - 2EU + U^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - U, \quad (19.82)$$

Dimana

$$\langle E^2 \rangle = \sum_i \varepsilon_i^2 P_i, \quad (19.83)$$

Dengan diferensiasi Persamaan. (19.5), dapat ditulis

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \sum_i \varepsilon_i^2 \exp(-\beta \varepsilon_i), \quad (19.84)$$

Yang menghasilkan

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} \quad (19.85)$$

Karena itu,

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{N,V} \quad (19.86)$$

Karena $dT / d\beta = -k_B T^2$, hasil ini juga dapat ditulis

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_v, \quad (19.87)$$

Dimana kapaitas panasnya $C_v = \partial U / \partial T$.

Untuk sistem yang memiliki sejumlah besar N partikel, kita dapat melihat bahwa dispersi ini adalah cukup kecil dalam pengertian berikut. Kami mendefinisikan kapasitas panas per partikel sebagai $c_v = C_v / N$ dan ambil akar kuadrat dari Persamaan. (19.87) untuk mendapatkan

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{N} = \frac{\sqrt{k_B T^2 c_v}}{\sqrt{N}}, \quad (19.88)$$

dimana ekspresi di sebelah kiri adalah ukuran dispersi energi per partikel. Biasanya, c_v berorde k_B , jadi sisi kanan Persamaan. (19.88) adalah dari urutan $k_B T / \sqrt{N} = 10^{-11} k_B T$ untuk $N = 10^{22}$. Misalnya, untuk gas ideal monatomik, $c_v = (3/2) k_B$ dan Persamaan. (19.88) menjadi

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{N} = \sqrt{3/2} \frac{k_B T}{\sqrt{N}}, \quad (19.89)$$

Sebagai alternatif untuk gas ideal monatomik, kita memiliki $U = (3/2)N k_B T$ relatif terhadap nol energi sedemikian rupa sehingga $U = 0$ ketika $T = 0$. Dalam hal ini, Persamaan. (19.87) mengarah ke

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{U} = \sqrt{2/3} \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (19.90)$$

Dalam kasus apapun, sebagai $N \rightarrow \infty$, tidak ada dispersi energi, yang merupakan batasnya termodinamika menjadi tepat. Untuk ansambel mikrokanonis, kami menganggap file energi harus diperbaiki secara tepat, sehingga suhu tidak ditentukan secara tepat. Nanti kita akan melakukannya pertimbangkan ansambel kanonik agung, yang bahkan jumlah partikelnya a sistem memiliki dispersi tentang nilai rata-ratanya. Namun, dalam batas termodinamika, ini dispersi juga cenderung nol.

19.6 Paramagnetisme

Fenomena paramagnetisme berkaitan dengan sistem yang tidak memiliki magnet bersih momen dengan tidak adanya medan magnet yang diterapkan tetapi memperoleh momen magnet bersih ke arah medan magnet yang diterapkan. Secara kasar, ini dapat dianggap sebagai dihasilkan dari penyelarasan dipol magnet ketika medan magnet diterapkan. Sebagai suhu meningkat pada kekuatan medan magnet tetap, efek entropik menjadi lebih penting, tingkat kesejajaran berkurang dan momen magnet bersih berkurang. Kami menganggap sistem yang memiliki sejumlah partikel N yang energi internalnya $U(S, V, B, N)$ dapat dinyatakan sebagai fungsi dari entropi S , volume V , dan kekuatan medan magnet ¹⁰ B . Jadi ,

$$dU = TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial B}\right)_{S,V,N} dB + \mu dN. \quad (19.91)$$

Perbedaan energi bebas Helmholtz $F = U - TS$ adalah

$$dF = -SdT - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial B}\right)_{S,V,N} dB + \mu dN, \quad (19.92)$$

dari sana dapat di lihat

$$\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial B}\right)_{S,V,N} \quad (19.93)$$

Oleh karena itu, kami mendefinisikan momen magnetik

$$M := -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,V,N} = -\left(\frac{\partial U}{\partial B}\right)_{S,V,N}, \quad (19.94)$$

yang merupakan kuantitas termodinamika yang luas. Perbedaan di atas karenanya menjadi

¹⁰Medan magnet adalah vektor tetapi untuk kesederhanaan kita menganggap sistem isotropik secara magnetis dan mewakili komponen z dari medan magnet oleh B .

$$dU = TdS - pdV + M dB + \mu dN, \quad (19.95)$$

$$dF = -SdT - pdV + M dB + \mu dN, \quad (19.96)$$

B adalah variabel intensif, sehingga persamaan Euler yang sesuai adalah $U = TS - pV + \mu N$ dan $F = -pV + \mu N$, yang bentuknya sama dengan jika tidak ada medan magnet.

Seseorang juga dapat menggunakan potensi $\tilde{U} := U + BM$ dan $\tilde{F} := \tilde{U} - TS = U - TS + BM$ yang adalah transformasi Legendre dari U dan F. Kemudian

$$d\tilde{U} = TdS - pdV + M dB + \mu dN, \quad (19.97)$$

$$d\tilde{F} = -SdT - pdV + M dB + \mu dN, \quad (19.98)$$

dengan persamaan Euler yang sesuai $\tilde{U} = TS - pV + BM + \mu N$ dan $\tilde{F} = -pV + BM + \mu N$. Seseorang sering memperlakukan kasus khusus di mana fungsi partisi bergantung pada β dan B hanya sebagai produk βB , jadi $Z = Q(\beta B)$, di mana Q adalah beberapa fungsi yang dapat dibedakan. Kemudian

$$F = -\left(\frac{1}{\beta}\right) \ln Q(\beta B) \quad (19.99)$$

Dapat dihitung

$$M = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial B} \right)_{T,V,N} = \frac{Q'(\beta B)}{Q(\beta B)}; U = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{B,V,N} = - \frac{Q'(\beta B)}{Q(\beta B)} B \quad (19.100)$$

Di sini, Q' hanyalah turunan dari Q sehubungan dengan argumennya. Jadi, dalam kasus khusus ini, kita punya

$$M = - \frac{U}{B}, \quad (19.10)$$

yang merupakan rasio daripada turunan. Untuk sistem yang lebih umum, bagaimanapun, Persamaan. (19,101) tidak memegang dan seseorang harus menghitung M dengan diferensiasi, menurut Persamaan. (19.94). Perhatikan dalam kasus khusus ini bahwa Legendre mengubah potensial $\tilde{U} = 0$ dan $\tilde{F} = -TS$. Hal ini terjadi karena bentuk fungsional $Z = Q(\beta B)$ valid bila hanya relevan tingkat energi memiliki energi yang sebanding dengan B. Untuk pembahasan lebih rinci tentang energi dalam sistem magnet, lihat Callen [2, lampiran B], tetapi perhatikan bahwa U-nya sama dengan \tilde{U} .

19.6.1 Pengerjaan Klasik

Untuk alasan historis, pertama-tama kami menghitung magnetisasi dengan menggunakan statistik klasik mekanika.¹¹ Energi klasik suatu dipol momen magnet μ_c yang membentuk sudut θ dengan medan magnet B adalah

$$\epsilon_\theta = -\mu_c \cdot B = -\mu_c B \cos \theta. \quad (19.102)$$

Jadi, fungsi partisi klasik dari satu dipol adalah

$$Z_c = \text{const} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \exp(\beta \mu_c \cos \theta) = \text{const} 4\pi \frac{\sinh(\beta \mu_c B)}{\beta \mu_c B}. \quad (19.103)$$

Dengan demikian, untuk N dipol yang identik tetapi tidak dapat dibedakan, total partisi fungsi $Z_C = Z_c^N$ jadi $F = - (N / \beta) \ln z_c$. Jadi

$$M = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln \frac{\sinh(\beta \mu_c B)}{\beta \mu_c B} = N \mu_c L(x_c), \quad (19.104)$$

di mana $x_c := \beta \mu_c B$ dan fungsi Langevin

¹¹Lihat Persamaan. (20.3) dan Bab 20 untuk detail tentang fungsi partisi klasik. Untuk tujuan saat ini, kami hanya perlu mengintegrasikan faktor Boltzmann yang relevan ke sudut dalam ruang fase dan konstanta keseluruhan tidak relevan.

$$L(x_c) := \coth x - \frac{1}{x}. \quad (19.105)$$

Fungsi Langevin memiliki properti

$$L(x) = \begin{cases} \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} + O(x^7), & x \ll 1 \\ 1 - \frac{1}{x} + 2e^{-2x} & , \quad x \gg 1 \end{cases} \quad (19.106)$$

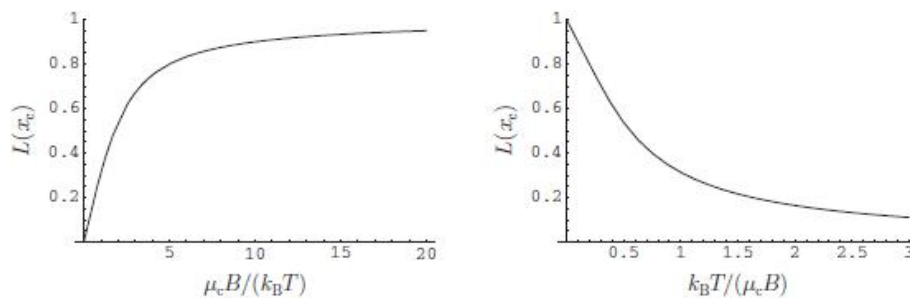
dan digambarkan pada Gambar 19–2. Pada suhu yang sangat rendah atau medan magnet yang sangat tinggi, $x_c \gg 1$ dan momen magnet jenuh pada nilai $M = N\mu_c$. Untuk suhu tinggi atau medan yang sangat lemah, $x_c \ll 1$ dan

$$M \approx \frac{N\mu_c^2}{3k_B T} B \quad (19.107)$$

Kerentanan magnetik kemudian diberikan oleh hukum Curie,

$$\chi := \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{N\mu_c^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (19.108)$$

dimana $C := N\mu_c^2 / (3k_B T)$ dikenal sebagai konstanta Curie. Fakta bahwa χ bervariasi secara terbalik dengan T pada suhu tinggi diketahui secara eksperimental dan memungkinkan μ_c untuk ditentukan. Dari pengerjaan mekanika kuantum untuk mengikuti, kita akan melihat bahwa Langevin fungsi memberikan jawaban yang salah pada suhu rendah, sehingga momen magnetisasi $N\mu_c$ dan bentuk kurva pada suhu rendah salah.



GAMBAR 19–2 Fungsi Langevin $L(x_c)$ diberikan oleh Persamaan. (19.105) dengan $x_c = \mu_c B / (k_B T)$. Plot di kaleng kiri diartikan sebagai momen magnet tak berdimensi sebagai fungsi dari kekuatan medan magnet tak berdimensi pada konstanta T . Plot di sebelah kanan berlawanan dengan L / x_c dan dapat diartikan sebagai momen magnet tak berdimensi versus suhu tak berdimensi pada B tetap; ini memberikan hasil yang salah pada T kecil, termasuk kemiringan bukan nol, karena ia tidak memperhitungkan efek kuantum dengan benar.

19.6.2 Pengerjaan Kuantum

Untuk atom¹² dalam medan magnet seragam B sepanjang sumbu z , bagian dari Hamiltonian yang bergantung pada B dapat ditulis dalam satuan Gaussian dalam bentuk¹³

$$H'_B = \frac{e\hbar}{2mc} (L + 2S) \cdot B + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2), \quad (19.109)$$

dimana e adalah besarnya muatan pada elektron, c adalah kecepatan cahaya, L adalah momentum sudut orbital total, dan S adalah momentum sudut putaran total. Keduanya bersudut momenta diukur dalam satuan \hbar dan karenanya tidak berdimensi. Jumlah nya berakhir pada semua elektron.

¹²kita menggunakan kata atom tetapi kita sering memperlakukan ion di beberapa kristal. Misalnya yang langkaUnsur-unsur bumi (nomor atom 58-71) memiliki sifat kimia serupa yang diatur oleh sepasang elektron valensi 6s. Mereka membentuk garam yang mengandung ion tanah jarang, masing-masing memiliki 1 hingga 14 elektron di kulit-f dalamnya. Ion-ion ini memiliki netmagneticmoments yang dapat disejajarkan dengan medan magnet. Untuk tabel yang meringkas detail, lihat Ashcroft dan Mermin [58, hal. 652]. Untuk pembahasan ekstensif, lihat van Vleck [100, hal. 228].

¹³untuk penurunan, lihat [58, hal. 646]. Untuk mengonversikan ke satuan SI, ganti $e\hbar / c$ dengan eB . Faktor g untuk putaran, yaitu sekitar 2.0023, telah dianggap tepat 2 untuk kesederhanaan.

Istilah dalam B^2 berkontribusi pada diamagnetisme, tetapi di sini kita hanya membahas linier istilah di B , yang biasanya ditulis dalam bentuk

$$H_B = \mu_B (L + 2S) \cdot B \quad (19.110)$$

dimana besaran $\mu_B = e \hbar / (2mc)$ dikenal sebagai magneton Bohr.¹⁴ Selanjutnya kita akan membatasi perlakuan kami pada kasus-kasus di mana satu-satunya keadaan atom yang penting adalah keadaan dasar yang merosot tanpa adanya medan magnet dan merupakan keadaan eigen operator $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2$ dan \hat{J}_z di mana $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. Status seperti itu $|LSJM\rangle$ memenuhi relasi

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |LSJM\rangle &= L(L+1) |LSJM\rangle; \hat{J}^2 |LSJM\rangle = J(J+1) |LSJM\rangle \\ \hat{S}^2 |LSJM\rangle &= S(S+1) |LSJM\rangle; J_z |LSJM\rangle = M |LSJM\rangle \end{aligned} \quad (19.111)$$

dan memiliki degenerasi $2J+1$ karena $M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$. Berdasarkan menambahkan teorema untuk momen sudut,¹⁵ orang dapat menunjukkan itu

$$(LSJM | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | LSJM) = gM \delta_{MM'} \quad (19.112)$$

Dimana

$$g := \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right] \quad (19.113)$$

dikenal sebagai faktor Lande g . Faktanya, di dalam subruang negara-negara tersebut memiliki hal yang sama nilai L, S, J , dan M , satu memiliki kesetaraan operator

$$\hat{L} + 2\hat{S} = g\hat{J} \quad (19.114)$$

untuk semua komponen vektor. Oleh karena itu, seseorang dapat mendefinisikan operator momen magnet

$$\hat{\mu} := -\mu_B g \hat{J} \quad (19.115)$$

dalam hal yang Hamiltonian

$$\hat{H}_B = -\hat{\mu} \cdot B, \quad (19.116)$$

yang menyerupai ekspresi klasik untuk energi dipol momen magnet μ dalam medan magnet B . Untuk medan magnet sepanjang sumbu z , kita punya

$$\hat{H}_B |LSJM\rangle = \mu_B g M |LSJM\rangle, \quad (19.117)$$

sehingga $J(J+1)$ degenerate¹⁶ menyatakan untuk medan magnet nol dipecah menjadi negara-negara yang memiliki energi $\mu_B g M$ yang berjarak sama.

Oleh karena itu, fungsi partisi kanonik untuk atom tunggal

$$z = \sum_{M=-J}^J \exp(\beta \mu_B g M) = \sum_{M=-J}^J [e^{\frac{x}{J}}]^M, \quad (19.118)$$

dimana $x = \beta \mu_B g B J$. Variabel x sama dengan βB dikali nilai maksimum $\mu_B g J$ dari operator momen magnet $\hat{\mu}_z$. Kita akan melihat bahwa x memainkan peran yang hampir sama dengan x_c di pengobatan klasik, tetapi agak berbeda. Deret geometris dalam Persamaan. (19.118) dapat dengan mudah dijumlahkan untuk menghasilkan

$$z = \sinh \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right] / \sinh \frac{x}{2J}. \quad (19.119)$$

¹⁴ $\mu_B = 9,274 \times 10^{-21}$ erg / gauss. Dalam satuan SI, $\mu_B = e \hbar / 2m = 9,274 \times 10^{-24}$ joule / tesla.

¹⁵Buktinya didasarkan pada teorema Wigner-Eckart yang mengarah ke operator ekuivalen [59, hal. 707]. Untuk sebuah diskusi menyeluruh tentang status dasar yang diizinkan dan contoh ion yang sebagian mengisi kulit d atau f itu dapat diperlakukan dengan aturan Hund, lihat Ashcroft and Mermin [58, hal. 650].

¹⁶Untuk kasus khusus $J = 0$, tidak ada degenerasi, $M = 0$ dan tidak ada efek orde pertama dari magnet bidang. Dalam hal ini, keadaan dasar tidak memiliki momen magnet dan interaksi dengan eksitasi harus dipertimbangkan menyatakan serta persamaan termin orde dua. (19.109).

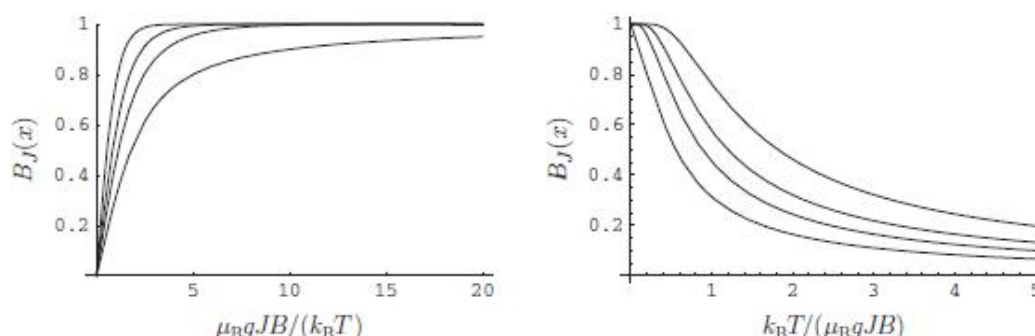
Dari total fungsi partisi $Z = z^N$ dan Persamaan. (19.100), kami siap menghitung

$$M = N_{\mu_B} g J B_J(x), \quad (19.120)$$

Dimana

$$B_J(x) = \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth \left[x \left(1 + \frac{1}{2J}\right)\right] - \left(\frac{1}{2J}\right) \coth \left(\frac{x}{2J}\right); J \neq 0, \quad (19.121)$$

disebut fungsi Brillouin. Itu digambarkan pada Gambar 19–3 dan memiliki yang berikut ini properti:



GAMBAR 19–3 Fungsi Brillouin $B_J(x)$ diberikan oleh Persamaan. (19,121) dengan $x = \mu_B g J B / (k_B T)$. Dari atas ke bawah, kurva untuk $J = 1/2$, $J = 1$, dan $J = 2$. Kurva bawah adalah fungsi Langevin $L(x)$. Plot di kaleng kiri diartikan sebagai momen magnet tak berdimensi sebagai fungsi dari kekuatan medan magnet tak berdimensi pada konstanta T . Plot di sebelah kanan berlawanan dengan $1/x$ dan dapat dianggap sebagai momen magnet tak berdimensi versus suhu tak berdimensi pada tetap B . Perhatikan bahwa fungsi Brillouin versus T memiliki kemiringan nol pada $T = 0$ karena efek kuantum menghasilkan populasi yang sangat kecil dari keadaan tereksitasi pertama pada suhu rendah.

$$B_J(x) = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{J}\right) x - \frac{1}{45} \left(1 + \frac{2}{J} + \frac{3}{2J^2} + \frac{1}{2J^3}\right) x^3 + O(x^5); x \ll 1, \quad (19.122)$$

$$B_J(x) = 1 - \frac{1}{J} \exp\left(-\frac{x}{J}\right); x \gg 1 \text{ dengan batas } J, \quad (19.123)$$

$$B_J(x) = L(x); J \rightarrow \infty \text{ dengan batas } x \quad (19.124)$$

Untuk suhu tinggi, Persamaan. (19.122) valid dan istilah pertama memberi

$$M = \frac{N \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B T} B \quad (19.125)$$

Perbandingan dengan Persamaan. (19.107) untuk perlakuan klasik memberikan korespondensi

$$\mu_c = \mu_B g \sqrt{J(J+1)}. \quad (19.126)$$

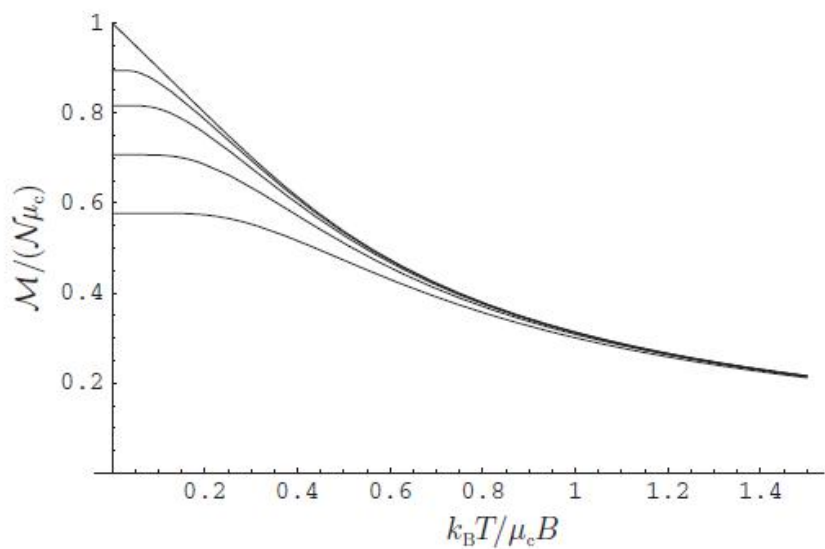
Persamaan (19,126) adalah hubungan yang benar antara perlakuan mekanikal kuantum dan perlakuan klasik karena yang terakhir hanya berlaku pada suhu tinggi. Itu mengarah ke korespondensi

$$x_c = x \sqrt{J(J+1)}. \quad (19.127)$$

Tidaklah benar jika membuat perbandingan dengan mencocokkan momen magnetik saturasi pada suhu rendah dan kekuatan medan magnet tinggi, dalam hal ini x dan x_c menjadi sangat besar, karena perlakuan klasik tidak valid dalam kondisi tersebut. Momen magnetik saturasi untuk perlakuan kuantum adalah $N \mu_B g J$ sedangkan untuk pengobatan klasik itu adalah $N \mu_c$.

engan menggunakan Persamaan. (19,126), kita melihat bahwa $N\mu_c$ adalah faktor $\sqrt{(J + 1)/J}$ lebih besar dari nilai mekanika kuantum $N\mu_B J$.

Kita dapat membuat perbandingan antara hasil kuantum dan hasil klasik sebagai berikut. Kami memperbaiki nilai μ_c dan memilih produk $g \sqrt{(J + 1)}$ sehingga Persamaan. (19.126) puas.



GAMBAR 19–4Perbandingan hasil kuantum dan klasik di bawah batasan yang sama-sama cocok pada suhu tinggi. Kurva atas adalah fungsi Langevin $L(x_c)$. Kurva lainnya dihitung dari fungsi Brillouin di bentuk Persamaan. (19,128). Dari bawah ke atas, mereka sesuai dengan $J = 1/2, 1, 2, 4$. Nilai saturasi masing-masing untuk hasil kuantumnya adalah $\sqrt{J/(J + 1)} = 0,57735, 0,707107, 0,816497, 0,894427$.

Ini akan membuat hasil kuantum dan klasik cocok untuk suhu tinggi. Maka x akan terkait dengan x_c dengan Persamaan. (19.127), yang memungkinkan Persamaan. (19.120) untuk ditulis

$$M = N \mu_c \sqrt{\frac{J}{J+1}} B_J(x_c \sqrt{J/(J + 1)}) \tag{19.128}$$

Gambar 19–4 menunjukkan plot $M / N\mu_c$ versus $1 / x_c = k_B T / (\mu_c B)$ untuk hasil klasik (Fungsi Langevin) dan untuk hasil kuantum untuk beberapa nilai J . Untuk suhu tinggi tetap Saat μ_c , kita melihat bahwa hasil kuantum jenuh pada nilai yang lebih kecil daripada hasil klasik, yang terkecil terjadi untuk $J = 1/2$. Tentu saja saturasi kuantum yang sebenarnya nilai adalah

$$M^* = N\mu_B gJ = N\mu_B \left\{ \frac{3J}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J+1} \right] \right\}, \tag{19.129}$$

Dimana Persamaan. (19.113) telah digunakan, jadi orang harus berhati-hati dalam membahas general dengan J .

19.6.3 Properti Sistem Paramagnetik

Untuk menjelajahi beberapa properti berguna dari sistem paramagnetik yang ditangani Bagian 19.6.2 yang belum tentu jelas. Yang pertama menyangkut tanda magnetis Momen M . Dari Persamaan. (19.101), kita melihat untuk model khusus ini bahwa $M = -U / B$ jadi M memiliki tanda kebalikan dari energi dalam U . Secara umum, energi dalam tidak terdefinisi hingga konstanta aditif, sehingga bisa positif atau negatif tapi persamaan (19.101) hanya benar karena fungsi partisi bergantung pada B dan β hanya pada kombinasi $y = B\beta$, seperti pada Persamaan. (19,99). Ini muncul karena energi dari keadaan yang diberikan oleh Persamaan. (19.117) adalah

dari bentuk $\varepsilon_i = a_i B$ sedemikian sehingga untuk setiap nilai i ada juga yang berenergi $\varepsilon_i = -a_i B$. Oleh karena itu, fungsi partisi untuk satu partikel dapat ditulis dalam bentuk atau negatif, tapi Persamaan.

$$z = \sum_i e^{\beta a_i B} = \frac{1}{2} \sum_i e^{\beta a_i B} + e^{-\beta a_i B} = \sum_i \cosh(a_i y). \quad (19.130)$$

Jadi

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = -\frac{N}{z} \sum_i a_i \tanh(a_i y) B \leq 0, \quad (19.131)$$

dan itu mengikuti bahwa $M \geq 0$ dengan tanda sama dengan yang sesuai dengan $B = 0$ atau $T = \infty$.

Selanjutnya, kita beralih ke kerentanan magnetik $\chi = \partial M / \partial B$ dan menunjukkan bahwa $\chi \geq 0$. Kita bisa lakukan ini untuk model spesifik dari Bagian 19.6.2 tetapi sebagai gantinya kami melanjutkan untuk menurunkan lebih hubungan umum yang bahkan lebih menarik. Kami menganggap sistem banyak partikel dengan Hamiltonian H dan tentukan operator momen magnet total $\hat{M} = -\partial H / \partial B = N \mu_z$. Untuk kejelasan, sekarang kita menunjukkan momen magnet itu sendiri dengan $\langle \hat{M} \rangle$, yang merupakan rata-rata termal \hat{M} dalam ansambel kanonik. Kemudian mengikuti itu

$$\frac{\text{tr}[e^{-\beta H}(\hat{M} - \langle \hat{M} \rangle)]}{\text{tr}[e^{-\beta H}]} = \langle \hat{M} - \langle \hat{M} \rangle \rangle = 0. \quad (19.132)$$

Di sini, untuk mencapai lebih umum, kami telah menggunakan jejak, dilambangkan dengan tr , untuk menulis termal rata-rata dalam bentuk invarian sedangkan sampai sekarang kita hanya menggunakan representasi energi (lihat Bab 26 untuk lebih detail). Sekarang kita membedakan pembilang dari suku pertama dalam Persamaan. (19.132) sehubungan dengan B untuk mendapatkan

$$\frac{\partial}{\partial B} \text{tr}[e^{-\beta H}(\hat{M} - \langle \hat{M} \rangle)] = \text{tr}\left[e^{-\beta H} \beta \hat{M}(\hat{M} - \langle \hat{M} \rangle) - e^{-\beta H} \frac{\partial \langle \hat{M} \rangle}{\partial B}\right] = 0, \quad (19.133)$$

Kami kemudian membagi dengan $\text{tr}[e^{-\beta H}]$ dan mengenali $\partial \langle \hat{M} \rangle / \partial B = \chi$, suseptibilitas, untuk mendapatkan

$$\langle \hat{M}^2 \rangle - \langle \hat{M} \rangle^2 = \frac{\chi}{\beta}, \quad (19.134)$$

di mana $\langle \hat{M}^2 \rangle$ menunjukkan rata-rata termal \hat{M}^2 . Tetapi kita tahu bahwa $\langle \hat{M}^2 \rangle - \langle \hat{M} \rangle^2 = \langle (\hat{M} - \langle \hat{M} \rangle)^2 \rangle$, yang mengarah ke

$$\frac{\chi}{\beta} = \langle (\hat{M} - \langle \hat{M} \rangle)^2 \rangle > 0 \quad (19.135)$$

Jadi, kerentanan χ adalah positif pada suhu tertentu. Kami mencatat kesamaan Persamaan. (19.87) - (19.135) untuk kapasitas panas dalam hal dispersi energi, yang bisa diturunkan dengan cara yang sama. Satu perbedaan kecil, bagaimanapun, adalah bahwa Hamiltonian selalu melakukan perjalanan dengan sendirinya tetapi mungkin ada kasus untuk bagian mana dari Hamiltonian tidak bolak-balik dengan operator momen magnet, dalam hal ini derivasi di atas tidak akan berlaku. Kami berkomentar bahwa untuk kasus khusus kami telah merawat dimana $M \equiv \hat{M}$ hanya bergantung pada $y = B\beta$, Persamaan. (19.135) menjadi

$$\frac{dM}{dy} = \langle (\hat{M} - M)^2 \rangle > 0 \quad (19.136)$$

sebuah monoton meningkatkan fungsi $1/y = k_B T / B$. Untuk melakukan ini, kami mengganti $U = -MB$ menjadi Persamaan. (19,95) pada konstanta V dan N untuk mendapatkan

$$-d(MB) = TdS - MdB, \quad (19.137)$$

Menghasilkan

$$\frac{dS}{k_B} = -y dM = -y \frac{dM}{dy} dy = y^3 \frac{dM}{dy} d(1/y) \quad (19.138)$$

Dari Persamaan. (19.136) kita melihat bahwa koefisien $d(1/y)$ dalam Persamaan. (19.138) positif, jadi S adalah fungsi yang meningkat secara monoton dari $1/y = k_B T / B$. Hasil ini akan digunakan selanjutnya bagian.

19.6.4 Demagnetisasi Adiabatik

Demagnetisasi adiabatik adalah teknik eksperimental yang dapat digunakan untuk mendinginkan magnet sampel ke suhu yang sangat rendah. Sampel terlebih dahulu didinginkan dan dipelihara di suhu yang sangat rendah T_0 , misalnya, dengan kontak dengan helium cair, sementara yang sangat medan magnet yang kuat B_0 diterapkan. Kemudian sampel diisolasi secara termal dan medan magnet perlahan dan hati-hati diturunkan ke nilai sekecil mungkin,¹⁷ katakanlah B_E . Seperti yang akan kami tunjukkan selanjutnya, suhu sampel akan diturunkan ke

$$T_E = T_0 B_E / B_0, \quad (19.139)$$

Hasil sederhana ini dapat dipahami dengan memeriksa entropi S dari sampel. Sejak $S = (U - F) / T$, kita bisa menggunakan Persamaan. (19,99) dan (19,100) untuk mendapatkan

$$\frac{S}{k_B} = \ln Q(\beta B) - \frac{(\beta B) Q'(\beta B)}{Q(\beta B)}. \quad (19.140)$$

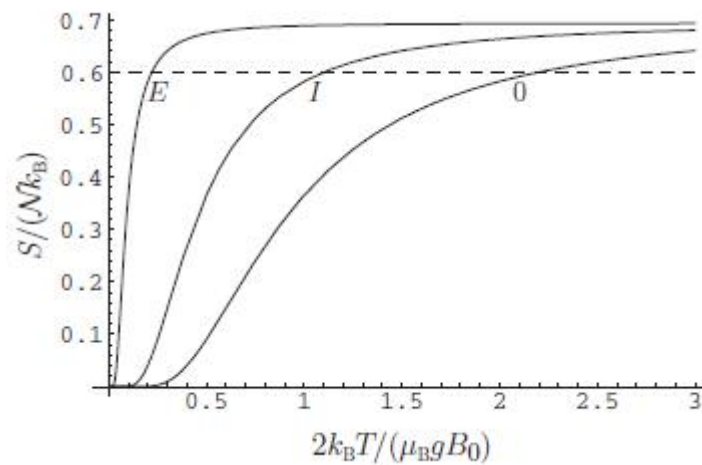
Oleh karena itu entropi hanya merupakan fungsi dari produk βB , atau untuk tujuan kita rasio T / B . Tahap proses di mana sampel diisolasi secara termal dan medan magnet perlahan dan hati-hati diturunkan adiabatik dan praktis reversibel, jadi mendekati isentropik, yaitu, $S = \text{konstanta}$. Jika T / B konstan, maka pasti S akan konstan. Dalam Bagian 19.6.3, bagaimanapun, kami menunjukkan bahwa S adalah sebuah monoton meningkatkan fungsi $1/y = k_B T / B$. Oleh karena itu, jika S konstan, T / B juga akan konstan dan Persamaan. (19.139) mengikuti.

Kita bisa mendapatkan lebih banyak wawasan dengan memeriksa detail kasus sederhana. Misalnya untuk kasus $J = 1/2$, Persamaan. (19.119) disederhanakan menjadi $z = 2 \cosh x$ dan Persamaan. (19.140) hasil

$$S / N k_B = \ln(2 \cosh x) - x \tanh x \quad (19.141)$$

seperti yang diilustrasikan pada Gambar 19–5. Hasil untuk nilai J lainnya serupa secara kualitatif. Selama demagnetisasi adiabatik reversibel dari titik 0, entropi tak berdimensi akan tetap pada nilai 0.6 dan suhu akan turun sebanding dengan kekuatan medan.

¹⁷Medan terendah B_E mungkin adalah urutan medan magnet bumi, sekitar 0,5 gauss = 5×10^{-5} tesla.



GAMBAR 19–5Entropi sebagai fungsi suhu untuk $J = 1/2$. Dari kanan ke kiri, kurva untuk $B = B_0, B_0/2$, dan $B_0 / 10$. Untuk T cukup tinggi, semua kurva akan jenuh pada $\ln 2 = 0,693$. Dalam proses hipotetis adiabatik demagnetisasi, misalkan sampel dimagnetisasi di medan kuat B_0 pada suhu T_0 , jadi diwakili oleh titik 0 yang memiliki entropi tak berdimensi 0.6. Jika sampel sekarang diisolasi dan dibalik mengalami demagnetisasi secara sentropis ke titik I, suhunya akan menjadi $T_0 / 2$. Jika demagnetisasi isentropik dilanjutkan ke titik E, suhunya menjadi $T_0 / 10$.

Orang mungkin bertanya-tanya bagaimana suhu sistem bisa turun tanpa ekstraksi panas. Jawaban atas misteri ini terletak pada tahap awal proses dimana sistem dimagnetisasi dengan menerapkan B_0 medan tinggi. Jika fluida pendingin mampu mempertahankan sistem pada suhu T_0 selama proses ini, dan jika prosesnya dapat dibalik, an jumlah panas $|Q| = -T_0 \Delta S$ akan diekstraksi dari sistem. Kami tahu bahwa $\Delta S < 0$ karena S meningkat dengan T pada B tetap dan oleh karena itu S menurun dengan B pada T tetap. Jika Proses magnetisasi awal tidak dapat dibalik, bahkan lebih banyak panas harus diekstraksi. Demikian pula, jika proses demagnetisasi tidak cukup dapat dibalik, entropi sistem akan naik sedikit dan suhu akhir akan sedikit lebih tinggi dari itu dihitung untuk proses reversibel.

19.7 Fungsi Partisi dan Massa Jenis

Dalam keadaan yang sesuai, tingkat energi status kuantum suatu sistem bisa diperlakukan sebagai kuasi berkelanjutan. Secara khusus, jarak antar level harus kecil dibandingkan dengan $k_B T$, yang sering memungkinkan untuk sistem besar jika suhunya tidak terlalu rendah. Dalam keadaan seperti itu, jumlah dari status yang digunakan untuk menghitung partisi fungsi, yaitu

$$Z(\beta) = \sum_j \exp(\beta \epsilon_j), \quad (19.142)$$

dapat didekati dengan bentuk dari integral

$$Z(\beta) = \int_0^\infty e^{-\beta E} D(E) dE \quad (19.143)$$

di mana $D(E)$ dikenal sebagai kepadatan negara bagian dan menjelaskan jarak dan degenerasi dari status kuantum. Secara khusus, $D(E)$ adalah fungsi distribusi sehingga $D(E) dE$ adalah jumlah status kuantum dalam interval energi antara E dan $E + dE$. Persamaan (19.143) memiliki bentuk yang sama dengan transformasi Laplace dengan variabel transformasi β . Oleh karena itu, seseorang dapat melakukannya gunakan rumus inversi Laplace

$$D(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{Br} Z(\beta) d\beta \quad (19.144)$$

untuk menghitung $D(E)$ dari pengetahuan tentang $Z(\beta)$. Dalam Persamaan. (19.144), β dianggap sebagai variabel kompleks dan integrasinya di atas kontur Br dalam bidang kompleks yang dikenal sebagai kontur Bromwich. Kontur ini dimulai pada $\beta = -i\infty$, pergi ke kanan semua singularitas¹⁹ dari $Z(\beta)$ dan berakhir di $\beta = -i\infty$. Seseorang dapat menggunakan teorema Cauchy untuk mengubah bentuk kontur dan kemudian menghitung $D(E)$ dengan metode standar integrasi kontur.

Contoh Soal 19.3. Hitung transformasi Laplace $Z(\beta)$ dari fungsi partisi untuk N atom dari gas ideal monotonik untuk menentukan kerapatan keadaan $D(E)$ dan menghubungkan $D(E)$ dengan fungsi yang sesuai $Z(\beta)$ dari ansambel mikrokanonis.

Solusi 19.3. Dengan menggabungkan Persamaan. (19.48) dengan Persamaan. (19.56), kita melihat bahwa fungsi partisi untuk atom N dari gas ideal monatomik diberikan oleh

$$Z(\beta) = \frac{(Vn^N)}{N!} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{m}{2\pi h^2 \beta} \right)^{3N/2} \quad (19.145)$$

Jadi,

$$D(E) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{m}{2\pi h^2 \beta} \right)^{3N/2} \quad (19.146)$$

Integrand tentunya memiliki singularitas pada $\beta = 0$ tetapi jika N adalah bilangan bulat ganjil, ia juga membutuhkan sebuah potongan cabang, biasanya diambil dari $\beta = 0$ sampai $\beta = -\infty$ sepanjang sumbu nyata untuk membuatnya analitik. Tapi N besar sehingga kami tidak terlalu peduli apakah itu ganjil atau genap. Oleh karena itu, untuk sementara kami berpura-pura demikian genap, dalam hal ini integrand memiliki kutub berorde $3N/2$ di asalnya. Karena itu kita bisa menutupnya kontur di bidang setengah kiri dan menerapkan Akhirnya, kami akan menunjukkan untuk model Bagian 19.6.2 bahwa entropi S adalah

teorema Cauchy untuk mengecilkan kontur lingkari $\beta = 0$. Hasil dari integrasi tersebut kemudian diketahui dengan baik.

$$\int_{Br} \frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}} d\beta = 2\pi i \text{ residu } \left[\frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}} \right] = 2\pi i \frac{E^{2-1}}{\left(\frac{3N}{2-1} \right)} \quad (19.147)$$

dimana residu berarti mengekstrak koefisien $1/\beta$. Jadi,

$$D(E) = \frac{V^N}{N! \left(\frac{3N}{2-1} \right)!} \left(\frac{mE}{2\pi h^2} \right)^{3N/2} \frac{1}{E} \quad (19.148)$$

Kami mencatat bahwa $D(E)$ memiliki dimensi $1/E$ sehingga $D(E) dE$ tidak berdimensi, sebagai probabilitas seharusnya. Dalam kasus ini, kita dapat dengan mudah memeriksa hasil kita karena Persamaan. (16.44) memberi sebuah ekspresi, yang merupakan jumlah total keadaan mikro yang energinya kurang dari E . Diferensiasi terhadap E menunjukkan bahwa $(\partial \Omega / \partial E) N, V = D(E)$ sebagaimana mestinya (lihat Persamaan (19.154) untuk lebih detail).

Perhatikan bahwa Persamaan. (19.148) dapat ditulis dalam istilah fungsi gamma dalam bentuk

$$D(E) = \frac{V^N}{N! \left(\frac{3N}{2-1}\right)!} \left(\frac{mE}{2\pi h^2}\right)^{3N/2} \frac{1}{E} \quad (19.149)$$

Tentu saja $(3N / 2)$ masuk akal bahkan ketika $3N / 2$ adalah setengah bilangan bulat, jadi kami menduga Persamaan tersebut. (19,149) mungkin berlaku secara umum. Substitusi ke Persamaan. (19.143) menunjukkan bahwa dugaan ini benar.

Kami mencatat bahwa hubungan transformasi Laplace yang sama ini berlaku antara kepadatan menyatakan $D_1(\varepsilon)$ dari satu partikel dan fungsi partisi $z(\beta)$. Jadi untuk gas ideal,

$$z(\beta) = V n_Q \left(\frac{m}{2\pi h^2 \beta}\right)^{3/2} \quad (19.150)$$

Jadi,

$$D_1(\varepsilon) = \frac{V}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \left(\frac{m\varepsilon}{2\pi h^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\varepsilon} = \frac{V}{\left(\frac{1}{2}\right)\pi^{1/2}} \left(\frac{m\varepsilon}{2\pi h^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\varepsilon} \text{ tidak ada degenerasi spin} \quad (19.151)$$

di mana kami telah menggunakan $\Gamma(x + 1) = x \Gamma(x)$ dan $\Gamma(1/2) = \pi^{1/2}$. Hasil ini sama dengan kepadatan negara $G(\varepsilon) / 2$ diberikan oleh Persamaan. (25.13), di mana pembagian dengan 2 diperlukan karena $G(\varepsilon)$ mengandung faktor 2 karena degenerasi spin. Karena $D_1(\varepsilon)$ sebanding dengan V , satu sering berhubungan dengan kuantitas intensif

$$D_1(\varepsilon) = \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)\pi^{1/2}} \left(\frac{m\varepsilon}{2\pi h^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\varepsilon} \quad (19.152)$$

yang juga disebut kepadatan keadaan dan memiliki satuan $(\text{energi volume})^{-1}$. Satu harus oleh karena itu berhati-hatilah untuk memastikan dari konteks kepadatan negara apa yang digunakan!

Sebenarnya, seseorang harus memiliki $D(E) = (1 / N!) \partial V_R / \partial E$, di mana V_R diberikan oleh Persamaan. (16,39) adalah jumlah total keadaan mikro untuk semua energi $\leq E$. Tapi $(1 / N!) V_R = \Omega(E) / F$, di mana \mathcal{F} diberikan oleh Persamaan. (16.40). Karena itu,

$$D(E) = \frac{\partial \left(\frac{\Omega}{\mathcal{F}}\right)}{\partial E} = \frac{1}{\mathcal{F}} \frac{\partial \Omega}{\partial E} + \frac{\Omega}{\mathcal{F}} \frac{3N\Delta E}{2E} \exp\left(-\frac{3N\Delta E}{2E}\right) \quad (19.153)$$

Istilah kedua dalam Persamaan. (19.153) dapat diabaikan dibandingkan dengan yang pertama (karena eksponensial) dan Istilah kedua dalam Persamaan. (19.153) dapat diabaikan dibandingkan dengan yang pertama (karena eksponensial) dan $\mathcal{F} \approx 1$, jadi

$$D(E) = \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \quad (19.154)$$

untuk perkiraan yang sangat baik.

Terakhir, kami membuat satu koneksi lagi antara ansambel mikrokanonis dan ansambel kanonik sebagai berikut. Untuk ansambel mikrokanonis, kita punya $S = k_B \ln \Omega(E)$; namun, untuk ansambel kanonik

$$S = \frac{U-F}{T} = k_B \left(\ln Z + \frac{U}{k_B T}\right) = k_B \ln (Z e^{U/k_B T}) \quad (19.155)$$

Jika E dan U hampir sama, seharusnya kita punya

$$\ln (\Omega(E)) \sim \ln (\tilde{\Omega}(U)) \equiv \ln (Z e^{U/k_B T}) \quad (19.156)$$

Namun, Persamaan. (19.156) harus ditafsirkan dengan sangat hati-hati karena sistemnya sedang dibandingkan tidak persis sama. $\Omega(E)$ berhubungan dengan ansambel mikrokanonis yang mana energi E dari setiap keadaan mikro ditentukan, sedangkan $\tilde{\Omega}(U)$ berkaitan dengan ansambel

kanonik yang suhunya ditentukan, jadi hanya rata-rata energi $U(T)$ ditentukan. Oleh karena itu, jika kita mengeksponensial kedua sisi Persamaan. (19.156) kita memperoleh

$$\Omega(E) \sim \tilde{\Omega}(U) \equiv Z e^{U/k_B T} \quad (19.157)$$

yang hanya berlaku sejauh $\ln \Omega(E) \sim \ln \tilde{\Omega}(U)$ ketika istilah sub-ekstensifnya terlantar.

Misalnya, untuk gas ideal, yang memiliki $U = (3/2) N k_B T$, kita punya

$$\tilde{\Omega}(E) = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{mU}{3\pi h^2 N} \right)^{3N/2} e^{3N/2} \quad (19.158)$$

Menurut Persamaan. (16.44), kami punya

$$\Omega(E) = V^N \left(\frac{mE/2\pi h^2}{N! \left(\frac{3N}{2} \right)!} \right)^{3N/2} \quad (19.159)$$

Kami mengamati bahwa faktor-faktor yang mengalikan $U^{3N/2}$ dan $E^{3N/2}$ tidak persis sama, tetapi karena N besar kita dapat menggunakan $(3N/2)! \sim N^{3N/2} e^{3N/2} \sqrt{3\pi N}$ untuk menuliskan Persamaan. (19.158) dalam formulir

$$\tilde{\Omega}(E) \sim \sqrt{3\pi N} V^N \frac{(mU/2\pi h^2)^{3N/2}}{N! \left(\frac{3N}{2} \right)!} \quad (19.160)$$

Jadi, kita punya batas termodinamika dari N yang sangat besar, kita punya

$$\ln \tilde{\Omega}(E) = \ln \Omega(E) + \left(\frac{1}{2} \right) \ln (3\pi N) \quad (19.161)$$

di mana istilah terakhir sub-ekstensif, dan karena itu dapat diabaikan. Itu juga menerangi gunakan Persamaan. (19.148) dengan $E \rightarrow U$ untuk menyatakan $\tilde{\Omega}(E)$ dalam hal kerapatan keadaan yang dievaluasi pada energi U , yang menghasilkan

$$\Omega(E) \sim \sqrt{2\pi} \frac{U}{\frac{\sqrt{3N}}{2}} D(U) = \sqrt{2\pi} \frac{\sqrt{3N}}{2} k_B T D(U) \quad (19.16)$$

Mengingat Persamaan. (19,89), kami mengenali faktor $\frac{\sqrt{3N}}{2} k_B T = \sqrt{((\Delta E)^2)}$ sebagai ukuran penyebaran energi pada suhu T . Jadi Persamaan. (19.162) dapat ditulis

$$\tilde{\Omega}(E) \sim \sqrt{2\pi} \sqrt{((\Delta E)^2)} D(U) \quad (19.163)$$

yang menunjukkan dengan jelas bahwa kepadatan negara $D(U)$ harus dikalikan dengan penyebaran energi untuk mendekati jumlah keadaan mikro $\tilde{\Omega}(E)$. Untuk satu partikel gas ideal, korespondensi tersirat oleh Persamaan. (19.157) akan memberi

$$\Omega_1(\varepsilon) \sim z \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = z e^{3/2} \quad (19.164)$$

yang menggambarkan bahwa z pada dasarnya adalah ukuran jumlah status yang tersedia untuk sebuah partikel individu pada suhu T . Cara lain untuk mengevaluasi $\tilde{\Omega}$ dalam Persamaan. (19.157) adalah mengevaluasi kira-kira partisi fungsi

$$Z = \int_0^\infty D(E) e^{-\beta E} dE = \int_0^\infty e^{[-\beta E + \ln D(E)]} dE \quad (19.165)$$

dengan mengembangkan tentang keadaan yang paling mungkin. Untuk melakukan ini, kami menyadari bahwa $D(E)$ adalah a yang cepat. Meningkatnya fungsi E dan $e^{-\beta E}$ adalah fungsi E yang menurun dengan cepat. Jadi integrandnya memiliki nilai maksimum yang tajam pada nilai paling mungkin E^* yang memuaskan

$$0 = \frac{\partial}{\partial E} [-\beta E + \ln D(E)]_{E^*} = -\beta + [\ln D(E^*)]' \quad (19.166)$$

dimana bilangan prima menunjukkan turunan. Oleh karena itu kita dapat memperluas eksponen di integral tangan kanan dalam Persamaan. (19.165) ke urutan kedua untuk mendapatkan

$$-\beta E + \ln D(E) = -\beta E^* + \ln D(E^*) - (1/2)_\alpha (E - E^*)^2 + \dots, \quad (19.167)$$

Dimana

$$\alpha: = - [\ln D(E^*)]'' > 0 \quad (19.168)$$

positif karena E^* sama dengan maksimum tajam. Jadi dengan $\xi = E - E^*$,

$$Z \approx D(E^*) e^{\beta E^*} \int_{-E^*}^{\infty} e^{-\left(\frac{\alpha}{2}\right)\xi^2} d\xi \approx \sqrt{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} D(E^*) e^{-\beta E^*} \quad (19.169)$$

dimana batas bawah dalam integral kedua telah didekati dengan $-\infty$ karena puncaknya sangat tajam. Lihat Widom [17, Persamaan. 1,25] untuk hasil yang setara dengan $\delta E = \frac{\sqrt{2}}{\alpha}$ -nya. Jadi

$$\tilde{\Omega} \sim \sqrt{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} D(E^*) e^{-\beta(E^* - U)} \quad (19.170)$$

Tetapi perbedaan²⁰ antara E^* dan U berorde $k_B T$, jadi eksponensial dalam Persamaan. (19.170) memberikan faktor numerik berorde 1 dan hasilnya sangat mirip dengan Persamaan. (19.162).

²⁰In this Gaussian approximation, there is negligible difference between E^* and U if the lower limit of the integral in Eq. (19.169) can be approximated by $-\infty$.

Khusus untuk gas ideal monatomik, Persamaan. (19.148) menunjukkan bahwa $D(E) = A E^{3N/2-1}$ jadi $E^* = (3N/2 - 1) k_B T$ dan $\alpha = (3N/2 - 1) / (E^*)^2$. Karena $U = (3N/2) k_B T$, Persamaan. (19.170) menjadi

$$\tilde{\Omega} \sim \sqrt{2\pi} \frac{E^*}{\frac{\sqrt{3N}}{2} - 1} D(E^*) e = \sqrt{2\pi} \frac{U}{\frac{\sqrt{3N}}{2} - 1} D(U) e^{\left(\frac{E^*}{U}\right)^{3N/2}} \quad (19.171)$$

Tapi

$$\left(\frac{E^*}{U}\right)^{3N/2} = \left(\frac{\frac{3N}{2} - 1}{\frac{3N}{2}}\right)^{\frac{3N}{2}} = \left(1 - \frac{2}{3N}\right)^{3N/2} \sim (e^{-2/3N})^{3N/2} = e^{-1} \quad (19.172)$$

Oleh karena itu, Persamaan. (19.170) dikurangi menjadi

$$\tilde{\Omega} \sim \sqrt{2\pi} \frac{U}{\frac{\sqrt{3N}}{2} - 1} D(U) = \sqrt{2\pi} \sqrt{((\Delta E)^2)} D(U) \quad (19.173)$$

sangat setuju dengan Persamaan. (19.163) karena angka 1 di akar kuadrat dapat diabaikan.

Kordinat Kanonik Klasik

Untuk ansambel kanonik, 1 suhu ditetapkan daripada energinya. Karena itu, anggota ansambel memiliki berbagai energi. Anggota ansambel memiliki sebuah energi yang diberikan masih harus mematuhi teorema Liouville dan karenanya Persamaan. (17.11). Kemungkinan ini dapat diakomodasi dengan memilih kerapatan ρ dalam ruang fase untuk dijadikan beberapa fungsi Hamiltonian \mathcal{H} klasik, dalam hal ini Persamaan. (17.11) menjadi

$$\{\rho(\mathcal{H}), \mathcal{H}\} = \frac{d\rho}{dH} \{\mathcal{H}, \mathcal{H}\} = 0 \quad (20.1)$$

Berlanjut dengan argumen yang sama seperti dalam kasus mekanika kuantum, bisa jadi disimpulkan untuk sistem yang bersentuhan dengan reservoir panas pada suhu T bahwa probabilitasnya dari sistem yang memiliki energi E sebanding dengan faktor Boltzmann $\exp(-\beta E)$, di mana $\beta = 1/(k_B T)$ seperti biasa. Karena $\mathcal{H} = \mathcal{E}$ untuk sistem seperti itu, probabilitas yang sesuai fungsi distribusi

$$\mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) := \frac{\exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})]}{Z_c} \quad (20.2)$$

dimana \mathbf{p} dan \mathbf{q} adalah vektor berdimensi $3N$ yang merepresentasikan momen kanonik dan koordinat. Fungsinya

$$Z_c := \int \exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] d\omega \quad (20.3)$$

di mana $d\omega \equiv d^{3N}p d^{3N}q$ dan integrasi di semua ruang fase. $\mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\omega$ adalah probabilitas bahwa sistem akan berada dalam elemen volume $d\omega$ dari ruang fase yang berpusat tentang titik \mathbf{p}, \mathbf{q} . Faktor Z_c dalam penyebut Persamaan. (20.2) diperlukan untuk memastikan normalisasi, yaitu,

$$\int \mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\omega = 1 \quad (20.4)$$

Jika $Y(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ adalah beberapa fungsi dari \mathbf{p} dan \mathbf{q} , maka nilai rata-rata Y adalah

$$\langle Y \rangle := \int Y(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\omega \quad (20.5)$$

1Mereka yang tertarik dengan perkembangan historis mekanika statistik klasik didorong untuk membaca karya asli J.W. Gibbs [4]. Berdasarkan persamaan dinamis klasik Hamilton yang telah kita bahas di Bab 17, Gibbs mengembangkan ansambel kanonik klasik di Bab IV, ansambel mikrokanonis di Bab X, dan ansambel kanonik agung di Bab XV. Bentuk integral dari teorema Liouville yang kami sajikan Bagian 17.1 adalah apa yang Gibbs sebut sebagai "konservasi fase probabilitas". Jika $\rho = \eta$ adalah kepadatan probabilitas berfungsi dalam ruang fase, Gibbs menyebut η sebagai "indeks probabilitas." Kemudian dia merujuk pada "distribusi kanonik" sebagai salah satu di mana indeks probabilitas adalah fungsi linier dari energi.

Perbandingan Persamaan. (20.2) dan (20.3) dengan Persamaan. (19.5) dan (19.6) menunjukkan bahwa fungsinya Z_c memainkan peran fungsi partisi klasik. Faktanya, rumus Persamaan. (19.7) untuk energi dalam rata-rata memiliki bentuk yang persis sama dalam kasus klasik. Jadi

$$U := \langle \mathcal{H} \rangle = \int \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\omega = -\frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} \quad (20.6)$$

Tetapi dalam beberapa hal lain, korespondensi Z_c dengan fungsi partisi mekanika kuantum tidak tepat. Berbeda dengan fungsi partisi kuantum, Z_c bukannya tidak berdimensi dan tidak memperhitungkan jumlah status kuantum yang perlu dikaitkan volume ruang fase. Untuk N partikel identik yang menempati volume yang sama, satu kaleng mendefinisikan fungsi partisi klasik tanpa dimensi

$$Z_c^* := \frac{Z_c}{\omega_0} = \frac{1}{\omega_0} \int \exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] d\omega \quad (20.7)$$

Faktor ω_0 adalah faktor yang sama seperti pada Persamaan. (17.14) yang memungkinkan kita untuk mengkonversi dari volume ruang fase ke keadaan mikroskopis. Untuk partikel identik yang dapat dibedakan, kita memiliki $\omega_0 = h^{3N}$ dan untuk partikel klasik identik yang tidak dapat dibedakan, kita memiliki kira-kira $\omega_0 = h^{3N}N!$. Dengan kata lain, $d\omega$ telah digantikan oleh kuantitas tak berdimensi $d\omega / \omega_0$, yang adalah perbedaan jumlah keadaan mikroskopis. Melakukan ini memunculkan kebenaran entropi konstan pada suhu tinggi, di mana statistik klasik kira-kira valid. Dalam hal ini, kita bisa melihat Persamaan. (20.2) dalam formulir

$$\mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\omega = \frac{\exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})]}{Z_c^*} \left(\frac{d\omega}{\omega_0} \right) \quad (20.8)$$

Dengan cara ini, kita juga dapat berhubungan dengan baik dengan energi bebas Helmholtz, yaitu

$$F = -k_B T \log Z_c^* \quad (20.9)$$

dan entropi akan diberikan dengan benar oleh

$$S = \frac{\partial F}{\partial T} \quad (20.10)$$

20.1 Gas Ideal Klasik

Untuk mengilustrasikan ansambel kanonik klasik, kita akan memperlakukan gas ideal klasik dan menghidupkan kembali fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann. Hamiltonian itu

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (20.11)$$

untuk partikel N bermassa m . p_i hanyalah momenta Cartesian dari partikel. Kita dapat menggunakan Persamaan. (20.2) untuk menghitung nilai rata-rata dari beberapa fungsi $f(v_1) = f(\mathbf{p}_1 / m)$ dari kecepatan partikel nomor 1, menghasilkan

$$\langle f(v_1) \rangle = \int f(\mathbf{p}_1 / m) P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\omega = \int f(\mathbf{p}_1 / m) \frac{\exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})]}{Z_c} d^{3N} p d^{3N} q \quad (20.12)$$

Dalam Persamaan. (20.12), semua integral yang berkaitan dengan q dan partikel selain nomor partikel 1 dibatalkan dengan faktor-faktor yang sesuai di Z_c . Karena itu kami mendapatkan

$$\langle f(v_1) \rangle = \frac{\int f(\mathbf{p}_1 / m) \exp[-\beta p_1^2 / 2m] d^3 p_1}{\int \exp[-\beta p_1^2 / 2m] d^3 p_1} = \frac{\int f(\mathbf{v}_1) \exp[-\beta m v_1^2 / 2] d^3 v_1}{\int \exp[-\beta m v_1^2 / 2] d^3 v_1} \quad (20.13)$$

Penyebut di sisi kanan dapat dievaluasi untuk memberi

$$\int \exp\left[-\frac{\beta m v_1^2}{2}\right] d^3 v_1 = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} \quad (20.14)$$

Jadi

$$\langle f(v_1) \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_1) \exp\left[-\frac{\beta m v_1^2}{2}\right] d^3 v_1 \quad (20.15)$$

Hasil yang serupa akan diperoleh untuk partikel lain karena semuanya setara. Itu Oleh karena itu, fungsi distribusi ternormalisasi untuk kecepatan v partikel apa pun

$$M(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m v^2}{2k_B T}\right] \quad (20.16)$$

dalam perjanjian dengan Persamaan. (19.70) dan dikenal sebagai distribusi Maxwell Boltzmann fungsi.

Perhatikan bahwa Persamaan. (20.16) dapat difaktorkan ke dalam distribusi yang dinormalisasi untuk setiap Cartesian komponen dengan menulis $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ dan membagi faktor normalisasi, yang menghasilkan

$$M(v) \prod_{i=x,y,z} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m v_i^2}{2k_B T}\right] \quad (20.17)$$

yang sama dengan Persamaan. (19.73).

Contoh Soal 20.1. Tentukan fungsi distribusi kecepatan $v \perp$ untuk gerakan tegak lurus sumbu z .

Solusi 20.1. Pertama, kita menghitung fungsi distribusi untuk kecepatan $v \perp$ tegak lurus sumbu z dengan mengintegrasikan $M(v)$ di atas v_z , yang tidak lagi kita pedulikan. Ini memberi

$$M(v \perp) = \int_{-\infty}^{\infty} M(v) dv_z \prod_{i=x,y,z} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{mv_i^2}{2\pi k_B T} \right] \quad (20.18)$$

Kemudian kita pergi ke koordinat kutub sehingga $v_x = v \perp \cos \phi$ dan $v_y = v \perp \sin \phi$ untuk mendapatkan

$$M(v \perp) dv_x dv_y = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right) \exp \left[-\frac{mv_{\perp}^2}{2\pi k_B T} \right] d\phi v \perp dv \perp \quad (20.19)$$

Selanjutnya kita mengintegrasikan pada ϕ dari 0 hingga 2π untuk mendapatkan fungsi distribusi kecepatan

$$\tilde{M}(v \perp) = \left(\frac{m}{k_B T} \right) \exp \left[-\frac{mv_{\perp}^2}{2\pi k_B T} \right] v \perp \quad (20.20)$$

Jadi kecepatan rata-rata untuk gerakan tegak lurus sumbu z adalah

$$\langle v \perp \rangle = \int_0^{\infty} \tilde{M}(v \perp) v \perp dv \perp = \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{k_B T} \right) \exp \left[-\frac{mv_{\perp}^2}{2\pi k_B T} \right] v^2 \perp dv^2 \perp = \left(\frac{\pi k_B T}{2m} \right)^{1/2} \quad (20.21)$$

Kita juga dapat mengevaluasi fungsi partisi Z_c^* dengan substitusi Persamaan. (20.11) ke Persamaan. (20.7). Integral atas q hanya memberikan faktor V^N dan integral atas p dapat dilakukan dalam koordinat Kartesius, menghasilkan

$$Z_c^* = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left[\int \exp \left[-\beta p^2 / (2m) \right] dp \right]^{3N} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m k_B T)^{3N/2} \quad (20.22)$$

Untuk mengevaluasi $\ln Z_c^*$, kami menggunakan perkiraan Stirling untuk $\ln N!$ untuk memperoleh

$$\ln Z_c^* = N \ln \left(\frac{V}{N} \right) + N \ln n_Q + N \quad (20.23)$$

dimana konsentrasi kuantum

$$n_Q = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \left(\frac{m k_B T}{2\pi h^2} \right)^{3/2} \quad (20.24)$$

Persamaan (20.23) dan (20.24) sama dengan Persamaan. (19.57) dan (19.60) berasal dari mekanika statistik kuantum dalam batas suhu tinggi. Untuk suhu tinggi, file Oleh karena itu, fungsi termodinamika yang dihasilkan sama dengan yang diturunkan pada Bab 19.

20.1.1 Efusi Gas Klasik Ideal

Bocornya gas secara perlahan melalui lubang kecil di dalam kotak berisi gas adalah sebuah proses dikenal sebagai **efusi**. Lubang tersebut diasumsikan sangat kecil sehingga gas berada di dalam kotak dapat diasumsikan secara praktis berada dalam ekuilibrium pada setiap saat, seperti yang dijelaskan oleh fungsi distribusi kecepatan Maxwell-Boltzmann $M(v)$ yang diberikan oleh Persamaan. (20.16). Untuk kenyamanan, kami memperlakukan gas monatomik dan mengasumsikan bahwa lubang memiliki luas a dalam bidang tegak lurus dengan sumbu z . Misalkan J adalah fluks atom gas yang keluar dari lubang; J memiliki unit atom / (waktu area) sehingga $J a dt$ adalah banyaknya atom yang mengeluarkan (keluar kotak) dalam waktu yang sangat kecil dt . Atom-atom ini dapat memiliki nilai v_x dan v_y tetapi harus memiliki $v_z > 0$. Dalam waktu yang sangat kecil dt , atom dalam persegi panjang sejajar dengan volume $av_z dt$ akan keluar. Jadi jika n adalah banyaknya massa jenis gas, maka fluks akan diberikan

$$J = n \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_0^{\infty} dv_z v_z M(v) \quad (20.25)$$

Sekarang kita ubah ke koordinat bola yang elemen volumenya adalah $v^2 \sin \theta d\phi d\theta dv$ dan tulis juga $v_z = v \cos \theta$. Ini memberi

$$J = n \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} dv \int_0^{\infty} v^2 \int_0^{\pi/2} d\theta v \cos \theta \sin \theta M(v) \quad (20.26)$$

Karena $M(v)$ hanya bergantung pada v^2 dan oleh karena itu tidak bergantung pada θ dan φ , trigonometri integral memberikan faktor 2π dan $1/2$. Karena itu kami mendapatkan

$$J = n\pi \int_0^\infty dv v^3 M(v) = \frac{n}{4} \int_0^\infty dv v 4\pi v^2 M(v) = \frac{n}{4} \int_0^\infty dv v \tilde{M}(v) \quad (20.27)$$

dimana $\tilde{M}(v) = 4\pi v^2 M(v)$ adalah fungsi distribusi kecepatan yang diberikan oleh Persamaan. (19.75). Kita siap menghitung $J = n (k_B T / 2\pi m)^{1/2}$. Hasil ini bisa didapatkan dengan lebih mudah dengan hanya mengevaluasi Persamaan. (20.25) dalam koordinat Kartesius, tetapi pembobotan kecepatan dalam Persamaan. (20.27) akan berlaku untuk setiap gas (misalnya, gas ultra-relativistik) yang $M(v)$ bergantung hanya pada $|v|$, seperti yang ditunjukkan oleh Pathria [8, hal. 139].

Perhitungan serupa dapat digunakan untuk mendapatkan ekspresi tekanan gas. Alih-alih mengeluarkan, setiap atom gas yang mengenai area a kotak tertutup akan memantul dan memiliki komponen z dari momentumnya terbalik.² Ini membutuhkan dinding kotak untuk mengarahkan kekuatan $2mv_z$. Oleh karena itu, tekanan diberikan oleh

$$p = n \int_0^\infty dv_x \int_0^\infty dv_y \int_0^\infty dv_z v_z 2mv_z M(v) \quad (20.28)$$

Mengubah koordinat kutub seperti di atas memberikan

$$p = n \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty dv v^2 \int_0^{\pi/2} d\theta 2mv^2 \cos^2 \theta \sin \theta M(v) \quad (20.29)$$

karena itu

$$p = \frac{4\pi n}{3} \int_0^\infty dv mv^4 M(v) = \frac{n}{3} \int_0^\infty dv mv^2 \tilde{M}(v) = nk_B T \quad (20.30)$$

Contoh Soal 20.2. Hitung fluks energi J_E yang terkait dengan efusi.

Solusi 20.2. Setiap atom akan membawa energi $(1/2) mv^2$ jadi

$$J_E = n \int_{-\infty}^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_0^\infty dv_z v_z \left(\frac{1}{2}\right) mv^2 M(v) \quad (20.31)$$

Dengan menggunakan koordinat kutub bola seperti di atas, kita dapat dengan mudah memperolehnya

$$J_E = \frac{n}{4} \int_0^\infty dv \left(\frac{1}{2}\right) mv^2 \tilde{M}(v) = 2k_B T n (k_B T / 2\pi m)^{1/2} \quad (20.32)$$

Kami mencatat bahwa energi rata-rata per atom yang mengalir adalah $J_E/J = 2k_B T$, yang lebih besar dari energi rata-rata $(3/2) k_B T$ per atom gas di dalam kotak. Ini muncul karena ada preferensi untuk atom yang lebih cepat keluar.

Contoh Soal 20.3. Bagaimana fluks J dan J_E untuk efusi dimodifikasi jika bukan gas monatomik kita punya gas molekuler?

Solusi 20.3. Selama fungsi partisi untuk sebuah molekul dapat difaktorkan menjadi fungsi partisi translasi dan fungsi partisi internal (lihat Bagian 21.3 untuk detailnya),

Asumsi ini tampaknya mengatribusikan properti khusus ke dinding kotak, seperti refleksi spekular, tetapi itu harus benar secara rata-rata untuk menjaga keseimbangan.

Distribusi Maxwell-Boltzmann untuk kecepatan akan tetap berlaku. Oleh karena itu, J diberikan oleh Persamaan. (20.27) masih berlaku kecuali massa dalam fungsi distribusi $\tilde{M}(v)$ harus diganti dengan massa dari molekul. Di sisi lain, Persamaan. (20.31) dan (20.32) harus dimodifikasi dengan mengganti $(1/2)mv^2$ dengan $(1/2)mv^2 + u_{int}$, di mana u_{int} adalah energi per molekul karena derajat internal kebebasan. Jadi,

$$J_E = \frac{n}{4} \int_0^\infty dv v \left[\left(\frac{1}{2}\right) mv^2 + u_{int} \right] \tilde{M}(v) \quad (20.33)$$

Perbedaan krusialnya adalah u_{int} tidak bergantung pada v , jadi kami memperolehnya dengan sederhana

$$J_E = n(2\pi)^{-\frac{1}{2}} 2m(k_B T / m)^{3/2} + Ju_{int} \quad (20.34)$$

Dalam hal ini, energi rata-rata per atom yang mengalir adalah $J_E/J = 2k_B T + u_{int}$ dan kita melihat bahwa ada tidak ada peningkatan energi internal per molekul, seperti halnya energi kinetik.

Contoh Soal 20.4. Untuk kasus gas monatomik tanpa struktur internal, caranya akankah jumlah atom dan suhu gas di dalam kotak membusuk seiring waktu efusi?

Solusi 20.4. Kita punya

$$\frac{dN}{dt} = aJ; \frac{dU}{dt} = \frac{3}{2}Nk_B \frac{dT}{dt} + \frac{3}{2}Nk_B T \frac{dN}{dt} = aJ_E \quad (20.35)$$

Seseorang dapat menghilangkan dN/dt dari persamaan kedua untuk mendapatkan persamaan diferensial biasa T yang dapat diintegrasikan tunduk pada kondisi awal $T = T_0$. Ini bisa digunakan untuk mendapatkan persamaan diferensial biasa untuk N yang dapat diintegrasikan dengan kondisi awal $N = N_0$. Hasilnya adalah

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1}{(1+rt)^2}; \frac{N}{N_0} = \frac{1}{(1+rt)^6} \quad (20.36)$$

di mana $r = (a/6V)(2\pi)^{-1/2}(k_B T_0/m)^{1/2}$ dan V adalah volume kotak. Tentu kita butuh $rt \ll 1$ agar efusi menjadi cukup lambat untuk mempertahankan asumsi kuasi-ekuilibrium.

20.2 Hukum Dulong dan Petit

Aplikasi penting dari mekanika statistik klasik berkaitan dengan kapasitas panas sistem di mana Hamiltonian adalah fungsi kuadrat dari p_i dan q_i :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{ij} q_i L_{ij} q_j \quad (20.37)$$

Di sini, m adalah massa partikel dan L_{ij} adalah konstanta kopling. Untuk perkiraan pertama, energi benda padat, yang melebihi energi potensial kesetimbangan (ikatan), dapat menjadi didekati dengan Persamaan. (20.37), yang dikenal sebagai Hamiltonian yang harmonis.

Kami melanjutkan untuk mengevaluasi fungsi partisi klasik Z_c dengan substitusi Persamaan. (20,37) menjadi Persamaan. (20.3). Untuk melakukan ini, kami menggunakan variabel berskala $P_i = p_i\sqrt{\beta}$ dan $Q_i = q_i\sqrt{\beta}$ Kemudian

$$Z_c = \beta^{-3N} \int \exp \{ - [\sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{ij} Q_i L_{ij} Q_i] \} d^{3N} P d^{3N} Q \quad (20.38)$$

Sehubungan dengan β , integral dalam Persamaan. (20.38) hanyalah konstanta yang tidak perlu kita lakukan evaluasi! Oleh karena itu Persamaan. (20.6) menjadi

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} [- 3N \ln \beta + konstanta] = 3Nk_B T \quad (20.39)$$

Hasil yang sangat sederhana ini tidak bergantung pada massa dan konstanta kopling! Oleh karena itu, kapasitas panas yang sesuai

$$Cv = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{VN} = 3Nk_B \quad (20.40)$$

yang disebut hukum Dulong dan Petit. Tentu ini hanya berlaku pada temperatur tinggi dan untuk Hamiltonian yang merupakan fungsi kuadrat dari momenta dan koordinat (yaitu, sangat harmonis). Ini persis dua kali lipat kapasitas panas gas ideal. ada di kesepakatan dengan prinsip ekuipartisi, yang menurutnya masing-masing derajat translasi kebebasan memberikan kontribusi $(1/2)k_B$ per partikel dan setiap derajat kebebasan getaran juga memberikan kontribusi $(1/2)k_B$ per partikel. Faktor 3 berasal dari dimensi ruang. Untuk satu mol padatan tersebut, $Cv = 3R = 5.96 \text{ cal} / (\text{mol K}) \approx 6 \text{ cal} / (\text{mol K})$, bilangan yang baik untuk mengingat. Nilai eksperimental mendekati Cv tetapi umumnya berada sedikit di bawah nilai diberikan oleh hukum Dulong dan Petit, bahkan pada suhu yang sangat tinggi, mungkin karena efek anharmonic. Selain itu, efek kuantum, yang menurunkan Cv ke nol sebagai $T \rightarrow 0$, mungkin masih ada bertahan pada suhu yang tampaknya tinggi saat seseorang mendekati titik leleh padatan. Lihat [58, hal. 428] untuk beberapa kurva eksperimental untuk padatan gas mulia.

20.3 Rata-rata Teorema dan Equipartition

Hukum Dulong dan Petit sebenarnya adalah kasus khusus dari teorema yang lebih umum yang menyangkut rata-rata termal klasik. Kami akan melanjutkan untuk menunjukkan itu dalam kondisi yang sesuai

$$\left\langle \omega_l \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \omega_j} \right\rangle = \delta_{lj} k_B T, \quad (20.41)$$

dengan ω_k adalah komponen vektor berdimensi $6N$ yang tersusun dari koordinat $3N$ q dan momen $3N$ p . Versi eksplisit Persamaan. (20.41) karena itu

$$\left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right\rangle = -\langle q_i \dot{p}_j \rangle = \delta_{ij} k_B T, \quad (20.42)$$

$$\left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \right\rangle = \langle q_i \dot{q}_j \rangle = 0, \quad (20.43)$$

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right\rangle = -\langle p_i \dot{p}_j \rangle = 0, \quad (20.44)$$

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \right\rangle = \langle p_i \dot{q}_j \rangle = \delta_{ij} k_B T, \quad (20.45)$$

di mana persamaan Hamilton (Persamaan (17.1)) telah digunakan. Untuk membuktikan Persamaan. (20.41), kami mencatat itu

$$\begin{aligned} \left\langle \omega_l \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \omega_j} \right\rangle &= \frac{1}{Z_C} \int \omega_l \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \omega_j} e^{-\beta \mathcal{H}} d\omega = -\frac{1}{\beta Z_C} \int \omega_l \frac{\partial e^{-\beta \mathcal{H}}}{\partial \omega_j} d\omega \\ &= -\frac{1}{\beta Z_C} \int \left[\frac{\partial}{\partial \omega_j} (\omega_l e^{-\beta \mathcal{H}}) - \delta_{lj} e^{-\beta \mathcal{H}} \right] d\omega \\ &= -\frac{1}{\beta Z_C} \int \omega_l e^{-\beta \mathcal{H}} \Big|_{\omega_j^*}^{\omega_j^{**}} d\omega^{(j)} + \delta_{lj} k_B T, \end{aligned} \quad (20.46)$$

dimana ω^{*j} dan ω^{**j} mewakili batas-batas integrasi ω_j dan $d\omega^{(j)}$ menunjukkan ruang fase elemen volume $d\omega$ dengan $d\omega_j$ hilang. Dalam kondisi yang sesuai, istilah pertama dari yang terakhir garis akan menghilang. Ini dapat terjadi jika $H \rightarrow \infty$ di ω^{*j} dan ω^{**j} . Dalam kasus seperti itu, Persamaan. (20.41) akan memegang. Dalam kasus lain, bagaimanapun, istilah terintegrasi tidak akan hilang atau integrasi oleh bagian tidak masuk akal. Misalnya, dalam kasus partikel bebas, H tidak bergantung dari semuanya koordinat q_j jadi $\partial H / \partial q_j = 0$ dan Persamaan. (20.42) tidak akan bertahan.

Contoh Soal 20.5. Hitung energi kinetik rata-rata untuk seorang Hamiltonian bentuk

$$\mathcal{H} = \sum_{l=1}^{3N} \frac{p_l^2}{2m} + \mathcal{V}(q_1, q_2, \dots, q_{3N}), \quad (20.47)$$

dimana suku pertama adalah energi kinetik T dan suku kedua adalah energi potensial akibat interaksi antar partikel N .

Solusi 20.5. Kami mencatat bahwa $\partial H / \partial p_j = p_j / m$ jadi dari Persamaan. (20.45) kami mendapatkan $p_j^2 / m = k_B T$. Karena itu,

$$\langle T \rangle = \left\langle \sum_{l=1}^{3N} \frac{p_l^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (20.48)$$

Perhatikan secara khusus bahwa hasil ini tidak hanya berlaku untuk gas ideal tetapi untuk sistem apa pun yang diatur oleh mekanika statistik klasik, bahkan ketika ada interaksi di antara partikel, disediakan bahwa energi potensial hanya bergantung pada koordinat q_i .

Untuk partikel bebas yang terbatas pada kotak, seseorang dapat memodifikasi H untuk memperhitungkan gaya akibat dinding kotak,tetapi ini lebih baik ditangani oleh teorema virial yang dibahas dalam Bagian 20.4.

Sebuah Hamiltonian dari bentuk Persamaan. (20.37) adalah fungsi homogen derajat 2 di variabel ω . Dengan kata lain, $H(\lambda\omega) = \lambda^2 H(\omega)$. Menerapkan teorema Euler (yang jumlahnya untuk berdiferensiasi sehubungan dengan λ dan kemudian menetapkan $\lambda = 1$) memberikan

$$\sum_i \omega_i \frac{\partial H}{\partial \omega_i} = 2H. \tag{20.49}$$

Jadi

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} k_B T f_s, \tag{20.50}$$

di mana f_s adalah jumlah derajat kebebasan aktif, yang sama dengan jumlah dari istilah tidak hilang dalam jumlah di Persamaan. (20.49). Jika hanya istilah energi kinetik yang berkontribusi,seperti halnya jika energi potensial adalah nol, kita akan memiliki $f_s = 3N$ dan Hasilnya adalah $H = (3/2) N k_B T$, seperti untuk gas ideal klasik. Jika semua koordinat dan momenta berkontribusi, kami akan memiliki $f_s = 6N$, dan $H = 3N k_B T$, sesuai dengan hukum Dulong dan Petit dalam Bagian 20.2. Dalam kasus umum, seseorang harus menggunakan file transformasi kanonik untuk mengubah Persamaan. (20.37) ke dalam bentuk diagonal untuk semua digeneralisasi koordinat dan momenta untuk melihat apakah ada suku yang hilang [8, hal. 64]. Apalagi kita harus menghilangkan derajat kebebasan apa pun yang tidak diaktifkan karena alasan mekanika kuantum, yaitu ketika tingkat energi yang sesuai berjauhan sehingga tidak ada keadaan tereksitasi cukup ditempati. Misalnya, perhatikan derajat kebebasan diatomik molekul yang terdiri dari dua partikel titik. Partikel dua titik memiliki enam derajat kebebasan, tiga derajat translasi untuk masing-masing, jadi orang mungkin berharap memiliki $f_s = 6N$. Namun, jika partikel-partikel molekul terikat kuat bersama di suatu tempat tetap pemisahan 0, molekul akan berperilaku seperti rotator kaku. Ini memiliki tiga terjemahan derajat kebebasan dan itu bisa berputar. Oleh karena itu, $f_s = 5N$ dan $H = (5/2) N k_B T$, leading dengan kapasitas panas terkenal $C_V = (5/2) N k_B$. Lihat Bagian 21.3 untuk lebih rinci diskusi, termasuk kemungkinan derajat kebebasan getaran4 jika jarak antar partikel bervariasi dari konstanta ℓ_0 .

Jika partikelnya bukan partikel titik, orang mungkin berpikir untuk memasukkan derajat rotasi kebebasan yang berarti berputar di sekitar sumbu yang menghubungkan partikel. Namun, momen inersia untuk memutar atom aktual di sekitar sumbu yang menghubungkan pusatnya sangat kecil sehingga tingkat energi kuantum terkait, yang sebanding dengan kebalikannya, sangat tinggi di atas keadaan permukaan tanah. Sebab, derajat kebebasan rotasi hanya dua diaktifkan pada suhu yang wajar. Untuk analisis rinci, lihat Bagian F.8 dalam Lampiran F.

20.4 Teorema Virial

Topik yang terkait erat dengan hasil rata-rata di Bagian 20.3 adalah teorema virial. Hasil dari Bagian 20.3, bagaimanapun, didasarkan pada rata-rata ansambel yang dihitung dari ansambel kanonik klasik. Teorema virial, di sisi lain, didasarkan pada waktu rata-rata dalam sistem klasik. Perbandingan hasil-

hasil ini membantu untuk mendukung hal tersebut rata-rata ensemble setara dengan rata-rata waktu untuk sistem dalam ekuilibrium. Kami mulai dengan mempertimbangkan kuantitas

$$G := \sum_{l=1}^{3N} q_l p_l, \quad (20.51)$$

di mana q_l adalah koordinat kanonik dan p_l adalah momenta kanonik untuk klasik sistem partikel N dalam tiga dimensi. Kemudian diferensiasi sehubungan dengan hasil waktu

$$\frac{dG}{dt} = \sum_{l=1}^{3N} \dot{q}_l p_l + \sum_{l=1}^{3N} q_l \dot{p}_l. \quad (20.52)$$

Kami mendefinisikan rata-rata waktu dari setiap fungsi $Q(t)$ waktu dengan persamaan

$$\overline{Q} := \frac{1}{\tau} \int_0^\tau Q(t) dt. \quad (20.53)$$

Dengan demikian, rata-rata waktu dG / dt adalah

$$\frac{d\overline{G}}{dt} = \frac{G(\tau) - G(0)}{\tau}. \quad (20.54)$$

Kami sekarang berasumsi bahwa G dibatasi, yang pasti akan menjadi koordinat dan momenta sendiri dibatasi. Kami juga menganggap τ menjadi besar sewenang-wenang. Sejak kuantitas $G(\tau) - G(0)$ juga akan dibatasi, kita dapatkan

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{d\overline{G}}{dt} = \frac{G(\tau) - G(0)}{\tau} = 0. \quad (20.55)$$

Dalam keadaan ini, Persamaan. (20.52) menjadi⁵

$$\overline{\sum_{l=1}^{3N} \dot{q}_l p_l} = - \overline{\sum_{l=1}^{3N} q_l \dot{p}_l}. \quad (20.56)$$

Menurut Persamaan. (20.45), kami akan mendapatkan $\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i p_i \rangle = 3Nk_B T$ dan dari Persamaan. (20.42) kita pasti akan mendapatkan $\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i p_i \rangle = 3Nk_B T$ dari Bagian 20.3 untuk sistem dalam ekuilibrium jika rata-rata waktu diganti dengan ensemble rata-rata.

Melalui persamaan Hamilton, kami mencatat bahwa Persamaan. (20.56) juga dapat ditulis di bentuk

$$\overline{\sum_{l=1}^{3N} p_l \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_l}} = \overline{\sum_{l=1}^{3N} q_l \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_l}}. \quad (20.57)$$

Misalnya, untuk Hamiltonian yang memiliki derajat homogen 2 di semua koordinatnya dan momenta, Persamaan. (20.49) berlaku dan rata-rata waktunya memberi

$$\overline{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \left[\overline{\sum_{l=1}^{3N} p_l \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_l}} + \overline{\sum_{l=1}^{3N} q_l \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_l}} \right]. \quad (20.58)$$

Menurut Persamaan. (20.57), setiap jumlah memberikan kontribusi yang sama untuk $\overline{\mathcal{H}}$. Jika rata-rata waktu diganti dengan rata-rata ensemble, setiap jumlah akan berkontribusi $3N k_B T$. Persamaan (20.56) dapat diinterpretasikan dengan mudah jika kita menggunakan koordinat Cartesian dan vektor notasi, dalam hal ini mengambil bentuk

$$\overline{\sum_{l=1}^N m_l \left(\frac{d\mathbf{r}_l}{dt} \right)^2} = - \overline{\sum_{l=1}^N m_l \mathbf{r}_l \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_l}{dt^2}} = - \overline{\sum_{l=1}^N \mathbf{r}_l \cdot \mathbf{f}_l}, \quad (20.59)$$

dimana \mathbf{f}_l adalah gaya pada partikel \mathbf{f}_l yang bermassa m_l . Kami mengenali sisi kiri sebagai dua kali rata-rata waktu energi kinetik, yaitu $2 \overline{\mathcal{T}}$, yang menghasilkan

$$\overline{T} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i}. \quad (20.60)$$

Dalam bentuk Persamaan. (20.59), teorema virial sering digunakan untuk menghubungkan rata-rata kinetik energi menjadi potensial total $\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ yang darinya gaya dapat diturunkan. Jika

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_i \mathcal{V} \equiv -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (20.61)$$

Persamaan (20.60) mengambil bentuknya

$$\overline{T} = \frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_i}}. \quad (20.62)$$

Dalam hal \mathcal{V} adalah fungsi homogen derajat α dalam koordinat, Persamaan. (20,62) mengambil bentuk sederhana

$$\overline{T} = \frac{\alpha}{2} \overline{\mathcal{V}}, \quad (20.63)$$

yang menghubungkan energi kinetik total rata-rata dengan energi potensial total rata-rata. Untuk kasus potensi harmonik, seperti yang diberikan oleh Persamaan. (20.37), kita akan mendapatkan $\alpha = 2$ yang mana akan menyebabkan $\overline{T} = \overline{\mathcal{V}} = E / 2$, di mana E adalah energi total konstan. Ini yang terkenal hasil untuk osilator harmonik sederhana tetapi kita lihat di sini bahwa itu juga berlaku untuk digabungkan gerakan harmonis dari sejumlah osilator.

$$\overline{T} = -\frac{1}{2} \overline{\mathcal{V}}. \quad (20.64)$$

Maka energi total, yang merupakan konstanta, akan menjadi

$$E = \overline{T} + \overline{\mathcal{V}} = \overline{T} - 2\overline{T} = -\overline{T} < 0. \quad (20.65)$$

Dalam kasus gravitasi terakhir ini, orang sering melihat penurunan Persamaan. (20.64) di mana gaya antarpartikel ditulis secara eksplisit dalam bentuk koordinat relatif dari partikel, tetapi hasilnya juga mengikuti langsung dari versi Euler yang sedikit dimodifikasi teorema diterapkan pada potensial gravitasi. Memang, untuk interaksi gravitasi antar partikel, seseorang dapat mengambil

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{G m_j m_k}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}, \quad (20.66)$$

dengan G adalah konstanta gravitasi. Untuk $\lambda \neq 0$ maka itu berarti

$$\mathcal{V}(\lambda \mathbf{r}_1, \lambda \mathbf{r}_2, \dots, \lambda \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{G m_j m_k}{|\lambda \mathbf{r}_j - \lambda \mathbf{r}_k|} = \frac{1}{|\lambda|} \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (20.67)$$

Oleh karena itu, ⁶

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_{i=1}^N \mathcal{V}(\lambda \mathbf{r}_1, \lambda \mathbf{r}_2, \dots, \lambda \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathcal{V}(\lambda \mathbf{r}_1, \lambda \mathbf{r}_2, \dots, \lambda \mathbf{r}_N)}{\partial (\lambda \mathbf{r}_i)} = -\frac{\lambda}{|\lambda|^3} \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (20.68)$$

Setting $\lambda = 1$ kemudian memberikan

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} = -\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (20.69)$$

yang dibutuhkan untuk mendapatkan Persamaan. (20.64) dari Persamaan. (20.62).

20.5 Koefisien Virial

Kita dapat menggunakan teorema virial untuk menghitung koreksi urutan terendah ke tekanan gas monatomik klasik yang menjelaskan kira-kira pengaruh gaya berpasangan antar atom. Jumlah ini untuk menghitung apa yang dikenal sebagai koefisien virial kedua $B_2(T)$ dalam perluasan virial dari bentuk

$$\frac{p}{nk_B T} = 1 + \sum_{v=2}^{\infty} B_v(T) n^{v-1}. \quad (20.70)$$

Koefisien virial pertama adalah $B_1 = 1$ dan jarang disebutkan.

⁶Kami menggunakan $|\lambda| = \lim \rightarrow 0$

$\sqrt{\lambda} + 2$ untuk mengambil turunan dari $1/|\lambda|$ di sisi kanan Persamaan. (20.67).

Kita mulai dengan mempertimbangkan gas dalam kesetimbangan dalam kotak volume V pada suhu T , yang Persamaan. (20.48) dan (20.60) berlaku. Menggabungkan persamaan tersebut dengan menyamakan waktu rata-rata dan rata-rata ansambel memberi

$$\frac{3}{2} N k_B T = - \frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i}. \quad (20.71)$$

Selanjutnya, kami menyadari bahwa kekuatan \mathbf{f}_i berasal dari dinding kotak dan dari dalam kekuatan karena interaksi antar partikel. Waktu kekuatan rata-rata karena dinding bisa diperhitungkan melalui tekanan rata-rata p sehingga

$$- \frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{\text{walls}}} = p \frac{1}{2} \int_A \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = p \frac{1}{2} \int_V \nabla \cdot \mathbf{r} dV = \frac{3}{2} p V. \quad (20.72)$$

Jadi, Persamaan. (20.71) menjadi

$$p = nk_B T + \frac{1}{3V} \overline{\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{\text{int}}}, \quad (20.73)$$

dimana $n = N/V$ adalah kerapatan bilangan dan $\mathbf{f}_i^{\text{int}}$

int saya adalah kekuatan internal karena interpartikel interaksi. Kami melanjutkan untuk menghitung efek gaya internal ini untuk interaksi berpasangan dan gaya sentral antara partikel i dan j yang dapat dihitung dari potensial $u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$. Setiap pasangan i, j partikel berkontribusi

$$- \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i u - \mathbf{r}_j \cdot \nabla_j u = - \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} \left[\mathbf{r}_i \cdot \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{r_{ij}} + \mathbf{r}_j \cdot \frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}{r_{ij}} \right] = - r_{ij} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}}, \quad (20.74)$$

dimana $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Oleh karena itu, istilah interaksi dapat dituliskan dalam bentuk

$$\frac{1}{3V} \overline{\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{\text{int}}} = \frac{N}{3V} \overline{\sum_{j \neq 0} \mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{f}_{j \rightarrow 0}^{\text{int}}} = - \frac{N}{6V} \overline{\sum_{j \neq 0} r_{0j} \frac{\partial u(r_{0j})}{\partial r_{0j}}}, \quad (20.75)$$

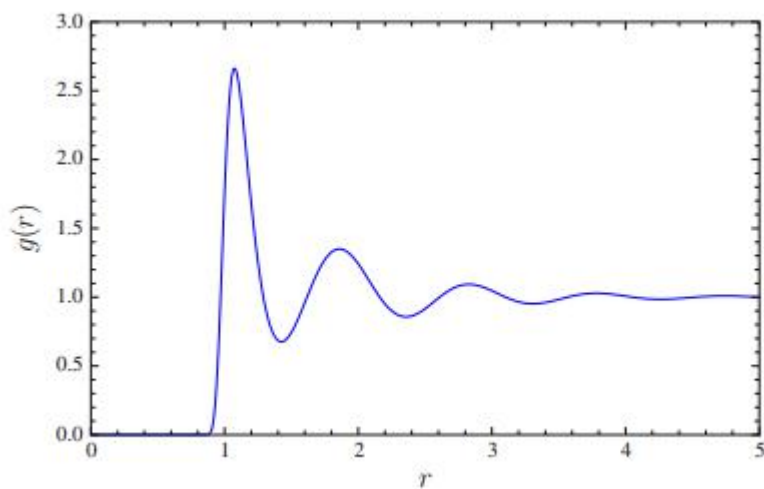
dimana \mathbf{r}_0 menunjukkan partikel tertentu dan $\mathbf{f}_{j \rightarrow 0}^{\text{int}}$

intj menunjukkan gaya-gaya di atasnya akibat yang lainnya partikel j . Untuk menghitung rata-rata ini, kami perkenalkan fungsi distribusi pasangan $g(r)$ didefinisikan sedemikian rupa sehingga jumlah rata-rata kepadatan partikel pada jarak r dari pusat dari sebuah partikel yang terletak di $r = 0$ adalah $ng(r)$, di mana $n = N/V$ adalah kerapatan bilangan keseluruhan. Di Dengan kata lain, jumlah rata-rata partikel dalam kubus kecil volume $d^3 r$ terletak di a jarak r dari pusat partikel tertentu adalah $ng(r) d^3 r$. Jadi

$$\overline{\sum_{j \neq 0} r_{0j} \frac{\partial u(r_{0j})}{\partial r_{0j}}} = \int_V r \frac{\partial u(r)}{\partial r} ng(r) d^3 r = n \int_0^\infty r \frac{\partial u(r)}{\partial r} 4\pi r^2 g(r) dr. \quad (20.76)$$

Oleh karena itu kami menemukan

$$\frac{p}{nk_B T} = 1 - \frac{n}{6k_B T} \int_0^\infty r \frac{\partial u(r)}{\partial r} 4\pi r^2 g(r) dr. \quad (20.77)$$



GAMBAR 20–1 Sketsa fungsi distribusi pasangan $g(r)$ versus r untuk r diukur dalam satuan diameter atom. Untuk gas bola keras, kenaikan pada $r = 1$ akan vertikal dan puncak pertama akan tajam

Kuantitas $n4\pi r^2 g(r)$ adalah jumlah partikel dalam cangkang bola antara r dan $r + dr$. Perlu dicatat bahwa ketergantungan istilah kedua dalam Persamaan. (20.77) di Tlebih rumit daripada yang terlihat karena fungsi distribusi $g(r)$ bergantung pada T . Pada urutan terendah untuk gas encer, korelasi antar partikel dapat diabaikan $g(r) = \exp(-\beta u)$ diberikan oleh distribusi Boltzmann untuk potensial pasangan $u(r)$, dengan konvensi $u(\infty) = 0$. Jadi, $g(\infty) = 1$ dan $g(r) \approx 1$ untuk r lebih besar dari kisaran potensi di mana $u(r) \approx 0$. Secara lebih umum, $g(r) = \exp(-\beta u) + n g_1(r) + n^2 g_2(r) + n^2 g_2(r) + \dots$

Gambar 20–1 menunjukkan sketsa $g(r)$ versus r . Biasanya, $g(r)$ nol pada $r = 0$ dan tetappada nilai tersebut sampai r mendekati diameter atom; kemudian meningkat dengan cepat hingga maksimum dan mengalami osilasi peluruhan sekitar nilai 1 untuk beberapa diameter atom lagi, akhirnya membusuk ke nilai 1 untuk r yang lebih besar. Osilasi ini terjadi karena tatanan jarak pendek sebagai lingkaran tetangga, tetangga terdekat kedua, dll. tercapai. Untuk definisi umum dari fungsi distribusi pasangan serta grafik untuk gas bola keras dan untuk argon, lihat Pathria dan Beale [9, hal. 332]. Untuk hubungannya dengan fungsi korelasi langsung dan Persamaan Ornstein-Zernike, lihat McQuarrie [54, hal. 268].

Contoh Soal 20.6. Jika fungsi distribusi pasangan diberikan ke urutan terendah di n oleh $g(r) = e^{-\beta u}$, tunjukkan bahwa p dapat diekspresikan dalam bentuk integral volume dari fungsi Mayer $f(r) = e^{-\beta u} - 1$.

Solusi 20.6. Kita mencatat bahwa $\partial f / \partial r = -\beta g(r) \partial u / \partial r$ dan mensubstitusikan ke suku kedua di Persamaan. (20.77) untuk mendapatkan

$$\int_0^\infty \frac{\partial u(r)}{\partial r} g(r) r^3 dr = -\frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial r} r^3 dr = \frac{3}{\beta} \int_0^\infty f r^2 dr, \quad (20.78)$$

di mana kita telah mengintegrasikan dengan bagian-bagian pada langkah terakhir dan mencatat bahwa $r^3 f(r)$ menghilang pada kedua $r = 0$ dan $r = \infty$. Karena itu,

$$\frac{p}{nk_B T} = 1 - \frac{n}{2} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr. \quad (20.79)$$

Contoh Soal 20.7. Hitung $B_2(r)$ untuk gas berdiameter bola keras σ . Kapan dua bola seperti itu hanya bersentuhan, pusatnya berada pada jarak σ satu sama lain, yang mana bisa jadi dihitung dengan mengasumsikan bahwa ada potensial tak hingga dalam radius $r = \sigma$ dari pusat bola tertentu.

Solusi 20.7. Fungsi yang relevan ditunjukkan pada tabel berikut:

Region	$r < \sigma$	$\sigma < r$
$u(r)$	∞	0
$g(r)$	0	1
$f(r)$	-1	0

Jadi,

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 \, dr = 2\pi \int_0^\sigma r^2 \, dr = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 = 4v_0, \tag{20.80}$$

dengan v_0 adalah volume satu bola keras. Dalam hal ini, $p = nk_B T (1 + 4v_0 n) \approx N k_B T / (V - 4N v_0)$, yang berbentuk gas ideal dengan volume yang dikeluarkan sama dengan empat kali volume semua bidang keras.

Contoh Soal 20.8. Hitung $B_2(r)$ untuk gas yang memiliki potensial tak hingga untuk $r < \sigma$, memiliki sumur kuadrat dengan kedalaman ϵ untuk r antara σ dan $\sigma + a$, dan nol untuk $r > \sigma + a$.

Solusi 20.8. Fungsi yang relevan ditunjukkan pada tabel berikut:

Region	$r < \sigma$	$\sigma < r < \sigma + a$	$\sigma + a < r$
$u(r)$	∞	$-\epsilon$	0
$g(r)$	0	$\exp(\beta\epsilon)$	1
$f(r)$	-1	$\exp(\beta\epsilon) - 1$	0

Integrasinya sangat mudah dan menghasilkan

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[1 - (e^{\beta\epsilon} - 1) \frac{(\sigma + a)^3 - \sigma^3}{\sigma^3} \right], \tag{20.81}$$

yang sesuai dengan gas bola keras untuk $a = 0$. Untuk $\beta\epsilon \gg 1$, kita dapat memperluas eksponensial menjadi
dapatkan hasil suhu tinggi

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[1 - \frac{\epsilon}{k_B T} \frac{(\sigma + a)^3 - \sigma^3}{\sigma^3} \right]. \tag{20.82}$$

Kemudian persamaan untuk p dapat ditulis kira-kira dalam bentuk van der Waals

$$p + a_0/v^2 = k_B T/(v - b_0), \tag{20.83}$$

Dimana $v = 1/n$, $a_0 = \epsilon(2\pi/3)[(\sigma + a)^3 - \sigma^3]$, and $b_0 = (2\pi/3)\sigma^3$.

Definisi alternatif dari fungsi distribusi pasangan adalah itu

$$g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \frac{d^3 r_1}{V} \frac{d^3 r_2}{V} \tag{20.84}$$

adalah probabilitas untuk menemukan sepasang partikel (partikel apa pun) dalam volume $d^3 r_1$ dan $d^3 r_2$, masing-masing, yang dipisahkan oleh jarak $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$. Oleh karena itu, $ng(r) d^3 r$ adalah rata-rata jumlah partikel dalam $d^3 r$ yang terletak di r , mengingat ada partikel di tempat asal. Jadi sebuah cara alternatif untuk mengevaluasi istilah tangan kiri dalam Persamaan. (20.75) adalah

$$\frac{1}{3V} \overline{\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{\text{int}}} = -\frac{1}{3V} \overline{\sum_{\text{pairs}} r_{ij} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}}}. \tag{20.85}$$

Jumlah pasangannya adalah $N(N - 1) / 2 \approx N^2/2$

$$-\frac{1}{3V} \overline{r_{ij} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}}} = -\frac{\mathcal{N}^2}{6V} \int \frac{d^3 r_1}{V} \int \frac{d^3 r_2}{V} g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) r_{12} \frac{\partial u(r_{12})}{\partial r_{12}}. \quad (20.86)$$

Untuk mengerjakan integral, kita menggunakan koordinat relatif $r = r_2 - r_1$ dan koordinat r_1 . Kemudian $\int d^3 r_1 / V = 1$

dan tersisa

$$-\frac{1}{3V} \overline{r_{ij} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}}} = -\frac{\mathcal{N}^2}{6V^2} \int d^3 r g(r) r \frac{\partial u(r)}{\partial r} = -\frac{n^2}{6} \int_0^\infty r \frac{\partial u(r)}{\partial r} 4\pi r^2 g(r) dr, \quad (20.87)$$

dalam perjanjian dengan istilah kedua Persamaan. (20,77) dikalikan dengan $n k_B T$.

Dengan menggunakan Persamaan. (20.84), kita dapat menuliskan ekspresi untuk energi internal per partikel karena interaksi partikel-partikel. Energi U_{int} / N ini adalah perbedaan antara total energi internal U / N per partikel dan energi ideal per partikel $(3/2) k_B T$ gas dan diberikan oleh

$$\frac{U_{\text{int}}}{\mathcal{N}} = \frac{\mathcal{N}}{2} \int \frac{d^3 r_1}{V} \int \frac{d^3 r_2}{V} u(r_{12}) g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) = \frac{n}{2} \int_0^\infty u(r) 4\pi r^2 g(r) dr. \quad (20.88)$$

Contoh Soal 20.9. Dimulai dengan Persamaan ekspansi virial. (20.70) dan fakta yang satu itu memperoleh gas ideal jika semua $B_r(T) = 0$ untuk $r \geq 2$, tentukan ekspansi seri sebagai berikut:

Energi bebas Helmholtz per partikel, f ; entropi per partikel, s ; energi internal per partikel, u ; kapasitas panas (pada volume konstan) per partikel, c ; dan potensi kimia, μ .

Solusi 20.9. Kami mulai dengan

$$df = -s dT - p dv = -s dT + (p/n^2) dn \quad (20.89)$$

dan mengintegrasikan p / n^2 di atas n pada konstanta T . Ini menghasilkan

$$f = k_B T \ln n + w(T) + k_B T \sum_{r=2}^{\infty} B_r(T) \frac{n^{r-1}}{r-1}, \quad (20.90)$$

di mana $w(T)$ adalah fungsi integrasi yang hanya bergantung pada T . Kami menentukan $w(T)$ dengan mengakui bahwa $k_B T \ln n + w(T)$ haruslah nilai f ideal $= (\mu - pv)$ ideal untuk gas ideal. Jadi

$$f = k_B T [\ln(n/n_Q) - 1] + k_B T \sum_{r=2}^{\infty} B_r(T) \frac{n^{r-1}}{r-1}, \quad (20.91)$$

di mana $n_Q = (mk_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$ adalah konsentrasi kuantum. Jadi,

$$s = -(\partial f / \partial T)_n = k_B [\ln(n_Q/n) + 5/2] - k_B \sum_{r=2}^{\infty} \frac{d[B_r(T)]}{dT} \frac{n^{r-1}}{r-1}, \quad (20.92)$$

$$u = f + Ts = (3/2)k_B T - k_B T^2 \sum_{r=2}^{\infty} \frac{dB_r(T)}{dT} \frac{n^{r-1}}{r-1}, \quad (20.93)$$

$$c = (\partial u / \partial T)_n = (3/2)k_B - k_B T \sum_{r=2}^{\infty} \frac{d^2[B_r(T)]}{dT^2} \frac{n^{r-1}}{r-1}, \quad (20.94)$$

$$\mu = f + p/n = k_B T \ln(n/n_Q) + k_B T \sum_{r=2}^{\infty} B_r(T) \frac{r n^{r-1}}{r-1}. \quad (20.95)$$

Contoh Soal 20.10. Tunjukkan bahwa tekanan yang diberikan oleh Persamaan. (20.79) dan partikel-partikel energi interaksi yang diberikan oleh Persamaan. (20.88) kompatibel dengan suku $r = 2$ pada umumnya Ekspansi Persamaan. (20.70) dan (20.93).

Solusi 20.10. Kesepakatan energi interaksi yang diberikan oleh Persamaan. (20,88) dan (20,93) membutuhkan

$$-k_B T^2 \frac{dB_2(T)}{dT} = \frac{1}{2} \int_0^\infty u(r) 4\pi r^2 g(r) dr. \quad (20.96)$$

Persetujuan tekanan yang diberikan oleh Persamaan. (20.70) dan (20.79) membutuhkan

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr. \quad (20.97)$$

Dengan diferensiasi Persamaan. (20.97) kami dapatkan

$$\frac{dB_2(T)}{dT} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{\partial f(r)}{\partial T} 4\pi r^2 dr = -\frac{1}{2k_B T^2} \int_0^\infty u(r) 4\pi r^2 g(r) dr, \quad (20.98)$$

dalam perjanjian dengan Persamaan. (20.96). Perhatikan bahwa kita harus menggunakan bentuk eksplisit $g(r) = e^{\beta u}$, yang memberikan koefisien virial orde kedua yang benar. Secara umum, ini hanya istilah utama dalam file perluasan $g(r)$ dalam pangkat n . Memasukkan istilah seperti itu akan menyebabkan koefisien virial menjadi perintah lebih tinggi.

20.6 Penggunaan Transformasi Kanonis

Evaluasi fungsi partisi klasik dapat dipermudah dengan menggunakan transformasi kanonik untuk melakukan integral yang diperlukan. Transformasi seperti itu menghasilkan bentuk persamaan Hamilton yang tidak berubah. Contoh sederhana dari transformasi kanonik adalah transformasi koordinat dari Cartesian ke koordinat silinder atau bola. Transformasi kanonik umum dibahas dalam Lampiran E. Khususnya, perubahan dari satu himpunan koordinat umum $q = q_1, q_2, \dots, q_N$ dan konjugasi momentum $p = p_1, p_2, \dots, p_N$ ke himpunan independen lain $Q = Q_1, Q_2, \dots, Q_N$ dan $P = P_1, P_2, \dots, P_N$ menurut relasi bentuk

$$q_i = q_i(Q, P); \quad p_i = p_i(Q, P). \quad (20.99)$$

Transformasi yang sesuai dari fungsi partisi akan menjadi

$$Z_c = \int \exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] d\mathbf{p} d\mathbf{q} = \int \exp[-\beta K(\mathbf{P}, \mathbf{Q})] |J| d\mathbf{P} d\mathbf{Q}, \quad (20.100)$$

di mana $K(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$ adalah Hamiltonian baru dan $|J|$ adalah nilai absolut dari Transformasi Jacobian. Lihat Persamaan. (E.4) untuk representasi eksplisit J . Seperti yang ditunjukkan dalam Lampiran E, transformasi kanonik adalah anggota dari **kelompok simplektis** yang ditunjukkan (lihat Persamaan (E.32)) bahwa $J = \pm 1$. Jadi $|J| = 1$ dan transformasi fungsi partisi integral menjadi sederhana

$$Z_c = \int \exp[-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] d\mathbf{p} d\mathbf{q} = \int \exp[-\beta K(\mathbf{P}, \mathbf{Q})] d\mathbf{P} d\mathbf{Q}. \quad (20.101)$$

Bentuk sederhana Persamaan. (20.101) mungkin tampak aneh bagi mereka yang terbiasa melihat faktor skala seperti $r^2 \sin \theta$ yang muncul di Jacobian dalam transformasi volume integral dari Cartesian ke koordinat kutub bola. Tetapi untuk transformasi kanonik, baik koordinat maupun momentum berubah sedemikian rupa sehingga volume yang sesuai dalam ruang fase adalah sama. Namun demikian, hal ini sering terjadi faktor skala yang lazim digunakan untuk koordinat integral akan muncul setelah melakukan integral momentum. Akhirnya, ini membantu untuk menggunakan transformasi yang tidak kanonik untuk melakukan integral yang diperlukan. Lihat bagian selanjutnya untuk contoh eksplisit.

Contoh Soal 20.11. Hitung fungsi partisi klasik Z_c^* untuk diatomik tunggal molekul yang terdiri dari partikel titik bermassa m_1 dan m_2 dipisahkan oleh jarak tetap (tanpa mode getar) dan memiliki momen magnet μB yang membentuk sudut θ dengan diterapkan medan magnet B . Molekul tersebut terbatas pada kotak volume V dan Hamiltoniannya memiliki bentuk (yang perlu kita tulis dalam istilah kanonik momenta)

$$\mathcal{H} = \frac{m_1}{2} \dot{r}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{r}_2^2 - \mu_B B \cos \theta. \quad (20.102)$$

Solusi 20.11. Kami membuat transformasi kanonik menjadi pusat koordinat massa $R = (m_1 r_1 + m_2 r_2) / (m_1 + m_2)$ dan koordinat relatif $r = r_1 - r_2$ tetapi kemudian tambahkan transformasi koordinat relatif menjadi koordinat kutub polar dengan radius tetap $r = l$ sudut azimut ϕ dan sudut kutub θ . Energi kinetik di \mathcal{H} mengambil bentuk yang dikenal

$$\frac{m_1}{2} \dot{r}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{r}_2^2 = \frac{M}{2} \dot{R}^2 + \frac{\mu_{red}}{2} [\ell^2 \dot{\theta} + \ell^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2], \quad (20.103)$$

dimana $M = m_1 + m_2$ adalah massa total dan $\mu_{red} = m_1 m_2 / M$ adalah massa tereduksi. Kanonik momenta adalah $P_i = \partial H / \partial \dot{R}_i = M \dot{R}_i$, $p_\theta = \partial H / \partial \dot{\theta} = \mu \ell^2 \dot{\theta}$, dan $p_\phi = \partial H / \partial \dot{\phi} = \mu \ell^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}$, jadi Hamiltonian menjadi

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^3 \frac{P_i^2}{2M} + \frac{P_\theta^2}{2I} + \frac{P_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} - \mu_B B \cos \theta, \quad (20.104)$$

dimana $I = \mu_{red} \ell^2$ adalah momen inersia pusat massa molekul. Lihat Bagian F.1.1 dalam Lampiran F untuk evaluasi eksplisit I. Karena transformasi kanonik, maka fungsi partisi

$$Z^*_c = \frac{1}{h^5} \int \exp[-\beta H] dP_1 dP_2 dP_3 dR_1 dR_2 dR_3 dp_\theta dp_\phi d\theta d\phi. \quad (20.105)$$

Faktor h^{-5} , bukan h^{-6} , muncul karena besarnya telah diasumsikan konstan (tidak ada mode getaran). Karena faktor $\exp[-\beta H]$, kita dapat melakukan integral R dan P untuk mendapatkan

$$\frac{1}{h^3} \int \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^3 \frac{P_i^2}{2M} \right] dP_1 dP_2 dP_3 dR_1 dR_2 dR_3 = V n_Q, \quad (20.106)$$

dimana $n_Q = (M k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$. Integral di atas dp_θ dan dp_ϕ dikenal sebagai Gaussian integral, hasilnya

$$\frac{1}{h} \int \exp \left[-\beta \frac{P_\theta^2}{2I} \right] dp_\theta = \left(\frac{2\pi I}{h^2 \beta} \right)^{1/2}; \quad \frac{1}{h} \int \exp \left[-\beta \frac{P_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \right] dp_\phi = \sin \theta \left(\frac{2\pi I}{h^2 \beta} \right)^{1/2}. \quad (20.107)$$

Poin penting yang perlu diperhatikan adalah bahwa faktor skala $\sin \theta$ terperangkap di dalam θ yang tersisa integral, hasilnya

$$Z^*_c = V n_Q \left(\frac{2\pi I}{h^2 \beta} \right) \int \exp[\beta \mu_B B \cos \theta] \sin \theta d\theta d\phi = V n_Q \left(\frac{2I}{\hbar^2 \beta} \right) \frac{\sinh(\beta \mu_B B)}{\beta \mu_B B}. \quad (20.108)$$

Kita melihat bahwa fungsi partisi adalah hasil perkalian tiga faktor, $V n_Q$ yang merupakan partisi fungsi untuk menjelaskan gas ideal tak terstruktur dari molekul yang bermassa molekul M, sebuah faktor $(2I / \hbar^2 \beta)$, yang merupakan fungsi partisi untuk molekul diatomic rigid di pusat massa, dan faktor $\sinh(\beta \mu_B B) / \beta \mu_B B$ yang merupakan fungsi partisi untuk magnet dipol.

20.7 Rotasi Rigid Molekul Poliatomik

Dalam pendekatan mekanika statistik klasik, kita dapat menghitung partisi berfungsi dengan mengintegrasikan koordinat kanonik dan momenta dalam ruang fase dan membagi dengan pangkat dari h . Fungsi partisi seperti itu harus sesuai dengan sebuah hasil mekanika kuantum pada suhu tinggi. Rotasi

rigid dari molekul poliatomik adalah masalah tiga dimensi untuk benda yang dapat memiliki tiga momen utama yang berbeda dari inersia, $I_1, I_2, \text{ dan } I_3$. Lihat Lampiran F untuk detailnya. Seperti yang ditunjukkan pada Bagian F.6, orientasi molekul dapat diekspresikan dalam tiga sudut Euler, $\varphi, \theta, \text{ dan } \psi$, di mana kita mengadopsi notasi dan konvensi Goldstein [60, hal. 107]. Seperti yang ditunjukkan pada Bagian F.7, Hamiltonian dapat ditulis dalam bentuk

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}(I_1\omega_1^2 + I_2\omega_2^2 + I_3\omega_3^2) = \frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2} + \frac{L_3^2}{2I_3}. \quad (20.109)$$

Di sini, $\omega_1, \omega_2, \text{ dan } \omega_3$ adalah kecepatan sudut utama dan $L_i = I_i\omega_i$ adalah kecepatan sudutnya. momen sudut utama ω_i dapat dinyatakan dalam sudut Euler dan turunan waktunya (lihat Persamaan (F.59)). Kemudian momenta kanonik, $p_\Phi, p_\theta, \text{ dan } p_\Psi$ bisa dihitung dengan diferensiasi dan diberikan secara eksplisit oleh Persamaan. (F.61) - (F.63). Jadi

$$z = \frac{1}{h^3} \int \exp(-\beta H) dp_\Phi dp_\theta dp_\Psi d\Phi d\theta d\Psi. \quad (20.110)$$

Seseorang bisa melanjutkan dengan memecahkan Persamaan. (F.61) - (F.63) untuk L_1, L_2, L_3 dan menggunakan hasilnya untuk menghilangkan jumlah dari Persamaan. (20.109). Ini menghasilkan ekspresi yang sangat tidak praktis untuk H sebagai fungsi dari momenta kanonik dan sudut Euler dan memiliki sebuah integrasi yang sulit. Prosedur alternatifnya adalah mengubah variabel integrasi menjadi $L_1, L_2, L_3, \varphi, \theta, \psi$ melalui J^{poly} Jacobian sehingga

$$z = \frac{1}{h^3} \int \exp(-\beta H) |J^{poly}| dL_1 dL_2 dL_3 d\Phi d\theta d\Psi, \quad (20.111)$$

Dimana

$$|J^{poly}| = \left| \frac{\partial(p_\Phi, p_\theta, p_\Psi, \Phi, \theta, \Psi)}{\partial(L_1, L_2, L_3, \Phi, \theta, \Psi)} \right| = \left| \frac{\partial(p_\Phi, p_\theta, p_\Psi)}{\partial(L_1, L_2, L_3)} \right|. \quad (20.112)$$

Ini bukan transformasi kanonik, jadi besarnya Jacobian adalah

$$|J^{poly}| = \left| \det \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \Psi & \sin \theta \cos \Psi & \cos \theta \\ \cos \Psi & -\sin \Psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right| = |-\sin \theta| = \sin \theta. \quad (20.113)$$

Oleh karena itu, fungsi partisi menjadi

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{h^3} \int \exp(-\beta H) \sin \theta dL_1 dL_2 dL_3 d\Phi d\theta d\Psi \\ &= \frac{8\pi^2}{h^3} \int \exp \left[-\beta \left(\frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2} + \frac{L_3^2}{2I_3} \right) \right] dL_1 dL_2 dL_3. \end{aligned} \quad (20.114)$$

Kita mendapatkan hasil kali dari tiga integral Gaussian dari bentuk tersebut

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\beta \frac{L_1^2}{2I_1} \right] dL_1 = (2\pi I_1 k_B T)^{1/2}. \quad (20.115)$$

Karena itu kami dapatkan

$$z = \pi^{1/2} \left(\frac{2I_1 k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2I_2 k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2I_3 k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2}. \quad (20.116)$$

Hasil ini akan digunakan dalam Bagian 21.3.3 dalam konteks gas molekul poliatomik yang juga bisa bergetar.

Untuk molekul diatomik, hanya dua derajat kebebasan yang dianggap karena I_3 adalah pada dasarnya nol dan dua momen inersia yang tersisa adalah sama, katakanlah pada I . Jadi

$$\mathcal{H} = \frac{I}{2}(\omega_1^2 + \omega_2^2) = \frac{I}{2}(\sin^2 \theta \dot{\Phi}^2 + \dot{\theta}^2) = \frac{1}{2I}(L_1^2 + L_2^2). \quad (20.117)$$

Sekarang satu-satunya momen kanonik adalah

$$p_\Phi = I \sin^2 \theta \dot{\Phi} = L_1 \sin \theta \sin \Psi + L_2 \sin \theta \cos \Psi \quad (20.118)$$

Dan

$$p_\theta = I \dot{\theta} = L_1 \cos \Psi - L_2 \sin \Psi. \quad (20.119)$$

Karena itu,

$$z^{dia} = \frac{1}{h^2} \int \exp(-\beta H) dp_\Phi dp_\theta d\Phi d\theta = \frac{1}{h^2} \int \exp(-\beta H) |J^{dia}| dL_1 dL_2 d\Phi d\theta, \quad (20.120)$$

dimana besarnya Jacobian

$$|J^{dia}| = \frac{\partial(p_\Phi, p_\theta)}{\partial(L_1, L_2)} = \sin \theta \quad (20.121)$$

Integral di atas Φ dan θ memberikan faktor 4π dan kita dapatkan

$$z^{dia} = \frac{4\pi}{h^2} \int \exp \left[-\beta \left(\frac{L_1^2}{2I} + \frac{L_2^2}{2I} \right) \right] dL_1 dL_2. \quad (20.122)$$

Hasil integrasi dalam dua faktor yang sama memiliki bentuk Persamaan. (20.115) yang hasilnya

$$z^{dia} = \frac{2Ik_B T}{h^2}, \quad (20.123)$$

sesuai dengan hasil mekanika kuantum suhu tinggi yang diberikan oleh Persamaan. (18.85).

Dalam kasus sederhana ini, Hamiltonian dapat ditulis dalam istilah momenta kanonik dalam bentuk

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2I} \left(\frac{p_\Phi^2}{\sin^2 \theta} + p_\theta^2 \right), \quad (20.124)$$

jadi tidak banyak keuntungan dalam mentransformasikannya menjadi integral di atas L_1 dan L_2 .

Di sisi lain, ketika I_1, I_2 , dan I_3 semuanya berbeda, ada penyederhanaan yang bagus berubah menjadi L_1, L_2, L_3 . Misalnya, fungsi distribusi probabilitas yang dinormalisasi untuk moment sudut L_i akan menjadi

$$M(L) = \left(\frac{\beta}{2\pi I_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\beta}{2\pi I_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\beta}{2\pi I_3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\beta \left(\frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2} + \frac{L_3^2}{2I_3} \right) \right]. \quad (20.125)$$

Besaran $M(L) dL_1 dL_2 dL_3$ adalah probabilitas menemukan momentum sudut di sebuah kubus dengan volume sangat kecil $dL_1 dL_2 dL_3$ berpusat di \mathbf{L} . Rata-rata kuadrat sudut momentum adalah

$$\langle L^2 \rangle = \int M(L) (L_1^2 + L_2^2 + L_3^2) dL_1 dL_2 dL_3 = k_B T (I_1 + I_2 + I_3). \quad (20.126)$$

Atau, kita dapat mengubah variabel integrasi menjadi $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \Phi, \theta, \psi$ di fungsi partisi Persamaan. (20.110) melalui Jacobian

$$|J_\omega| = \left| \frac{\partial(p_\Phi, p_\theta, p_\psi)}{\partial(\omega_1, \omega_2, \omega_3)} \right| = I_1 I_2 I_3 \sin \theta. \quad (20.127)$$

Ini mengarah ke fungsi partisi yang sama seperti pada Persamaan. (20.116) tetapi kita juga dapat menyimpulkan bahwa fungsi distribusi ternormalisasi untuk ω_i adalah

$$M^*(\omega) = \left(\frac{\beta I_1}{2\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\beta I_2}{2\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\beta I_3}{2\pi} \right)^{1/2} \exp \left[-\beta \left(\frac{I_1 \omega_1^2}{2} + \frac{I_2 \omega_2^2}{2} + \frac{I_3 \omega_3^2}{2} \right) \right]. \quad (20.128)$$

Ini mengarah ke nilai rata-rata

$$\langle \omega^2 \rangle = \int M^*(\omega) (\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2) d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 = k_B T \left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} + \frac{1}{I_3} \right). \quad (20.129)$$

Menarik dan secara fisik masuk akal bahwa nilai rata-rata dari kuadrat kecepatan sudut utama berbanding terbalik dengan momen masing-masing kelembaman.

Grand Ansambel Kanonik

Dalam Bab 19, kami menurunkan ansambel kanonik dengan memulai mikrokanonik ansambel. Oleh karena itu, ansambel mikrokanonis berlaku untuk sistem yang terisolasi memiliki energi tetap; di sisi lain, ansambel kanonik berlaku untuk sistem yang memiliki suhu tetap. Penurunan dilakukan dengan mempertimbangkan sistem yang menarik menjadi subsistem dari sistem total yang terisolasi dan berlaku untuk mikrokanonik ensemble. Sisa dari sistem total, tidak termasuk sistem yang menarik, bertindak sebagai reservoir yang suhunya panas dikenakan pada sistem yang diinginkan.

Dalam bab ini, kami memperkenalkan *grand canonical ensemble* (GCE) yang mana berlaku untuk sistem yang memiliki suhu tetap dan potensi kimia tetap, tetapi tidak energi tetap atau jumlah partikel tetap. Parameter ekstensif lainnya dari sistem, yang kami anggap hanya volume V dalam pengembangan berikutnya sudah diperbaiki. Sistem yang menarik lagi-lagi dianggap sebagai subsistem dari sistem total yang terisolasi dan karena itu memiliki energi tetap dan jumlah partikel tetap. Dalam hal ini, sisanya dari total sistem, tidak termasuk sistem yang diinginkan, bertindak sebagai reservoir panas dan reservoir partikel untuk sistem yang diinginkan. Jadi, ia menetapkan suhu dan potensi kimiawi pada sistem yang diinginkan. Tetapi sistem yang menarik akan memiliki rata-rata energi, U , dan jumlah rata-rata partikel $\langle N \rangle$, yang bersama dengan volumenya akan tetapi V akan cukup untuk deskripsi termodinamika nya.

Dengan menggunakan GCE yang jumlah partikelnya tidak ditentukan, kita mendapatkan fleksibilitas untuk memperlakukan sistem yang memiliki batasan mekanika kuantum pada jumlah partikel yang dapat menempati keadaan kuantum. Kami akan menggunakannya untuk Fermi dan Bose gas ideal yang fungsi gelombangnya harus antisimetris atau simetris, bila partikel identik dipertukarkan. Untuk gas ideal kuantum seperti itu, kanonik grand faktor fungsi partisi, yang tidak berlaku untuk fungsi partisi kanonik. Gas ideal klasik akan diperlihatkan sebagai kasus pembatas baik gas Fermi maupun gas Bose. Jadi pendekatan yang digunakan untuk menangani gas ideal klasik melalui kanonik ansambel dengan faktor koreksi Gibbs $N!$ bisa diperjelas. Oleh karena itu kami memperlakukan sebuah gas ideal klasik molekul yang memiliki struktur internal. Encerkan sistem yang konstituen dapat dianggap sebagai subsistem independen juga dapat diperlakukan secara besar-besaran fungsi partisi kanonik yang menjadi faktor. Kami akan mengilustrasikan penggunaannya untuk menangani adsorpsi dari gas yang memaksakan potensi kimianya pada permukaan yang memiliki adsorpsi encer. Terakhir, kami menggunakan metodologi yang sama seperti yang digunakan untuk menurunkan GCE untuk mengembangkan sebuah ansambel tekanan yang kami ilustrasikan dengan menangani cacat titik dalam kristal dalam kondisi suhu dan tekanan konstan.

21.1 Turunan dari Ansambel Mikrokanonis

Kami memperoleh GCE dari ansambel mikrokanonis dengan generalisasi detik turunan dari ansambel kanonik yang diberikan dalam Bagian 19.1.2. Untuk proses alternative berdasarkan evaluasi integral dengan metode penurunan, lihat Schrödinger [99, hal. 41]. Kami menganggap sistem terisolasi total (subskrip "T") memiliki E_T energi tetap dan jumlah partikel \mathcal{N}_T yang tetap. Kami menganggap sistem

total terdiri dari reservoir R dan sistem I. Sistem I sendiri mungkin sangat besar. Kami mempertimbangkan suatu situasi di mana sistem I berada dalam keadaan kuantum yang memiliki jumlah partikel tertentu N_s dan status kuantum $\varepsilon_{rs}(V) \equiv \varepsilon_r(N_s, V)$, di mana volumenya V tetap. Untuk kesederhanaan notasi, kami akan menekan argumen V dalam pengembangan berikutnya.

Ketika sistem yang diinginkan berada dalam keadaan kuantum tertentu, energi reservoir akan menjadi $E_T - \varepsilon_{rs}$ dan jumlah partikelnya akan menjadi $\mathcal{N}_T - N_s$. Kemudian kami mewakili fungsi multiplisitas (jumlah keadaan mikro) dari reservoir dengan simbol $\Omega_R(E_T - \varepsilon_{rs}, \mathcal{N}_T - N_s)$. Ini juga sama dengan fungsi multiplisitas dari sistem total karena sistem yang diinginkan berada dalam keadaan kuantum tertentu, jadi fungsi multiplisitasnya $\Omega(\varepsilon_{rs}, N_s) = 1$. Secara simbolis,

$$\Omega_T^{rs} = \Omega_R(E_T - \varepsilon_{rs}, \mathcal{N}_T - N_s) \Omega(\varepsilon_{rs}, N_s) = \Omega_R(E_T - \varepsilon_{rs}, \mathcal{N}_T - N_s), \quad (21.1)$$

yang merupakan generalisasi dari Persamaan. (19.1). Kemungkinan keberadaan sistem yang diminati karena itu keadaan kuantum pastinya

$$P_{rs} = \frac{\Omega_T^{rs}}{\Omega_T(E_T, \mathcal{N}_T)} = \frac{\Omega_R(E_T - \varepsilon_{rs}, \mathcal{N}_T - N_s)}{\Omega_T(E_T, \mathcal{N}_T)} = \frac{\exp [S_R(E_T - \varepsilon_{rs}, \mathcal{N}_T - N_s)/k_B]}{\exp [S_T(E_T, \mathcal{N}_T)/k_B]}, \quad (21.2)$$

yang merupakan generalisasi dari Persamaan. (19.17). Karena entropi sistem komposit aditif, kita punya

$$S_T(E_T, \mathcal{N}_T) = S_R(E_T - U, \mathcal{N}_T - \langle \mathcal{N} \rangle) + S(U, \langle \mathcal{N} \rangle), \quad (21.3)$$

di mana $U = \langle E \rangle$ adalah energi internal rata-rata dari sistem yang diinginkan dan $\langle \mathcal{N} \rangle$ adalah rata-rata jumlah partikel dalam keadaan tidak terbatas dalam kesetimbangan dengan reservoir. Kita dapat menyusun kembali Persamaan. (21.2) dalam bentuk

$$P_{rs} = \frac{\exp [-S(U, \langle \mathcal{N} \rangle)/k_B] \exp [S_R(E_T - \varepsilon_{rs}, \mathcal{N}_T - N_s)/k_B]}{\exp [S_R(E_T - U, \mathcal{N}_T - \langle \mathcal{N} \rangle)/k_B]}, \quad (21.4)$$

Kita tuliskan

$$S_R(E_T - \varepsilon_{rs}, \mathcal{N}_T - N_s) = S_R[(E_T - U) + (U - \varepsilon_{rs}), (\mathcal{N}_T - \langle \mathcal{N} \rangle) + (\langle \mathcal{N} \rangle - N_s)] \quad (21.5)$$

dan kemudian berkembang atas dasar bahwa $|U - \varepsilon_{rs}| / |E_T - U| \ll 1$ dan $|\langle \mathcal{N} \rangle - N_s| / |\mathcal{N}_T - \langle \mathcal{N} \rangle| \ll 1$ sampai memperoleh

$$S_R(E_T - \varepsilon_{rs}, \mathcal{N}_T - N_s) = S_R(E_T - U, \mathcal{N}_T - \langle \mathcal{N} \rangle) + \frac{U - \varepsilon_{rs}}{T_R} - \frac{\mu_R}{T_R} (\langle \mathcal{N} \rangle - N_s) + \dots \quad (21.6)$$

Substitusi ke Persamaan. (21.4) hasil

$$P_{rs} = \exp [(U - T_R S - \mu_R \langle \mathcal{N} \rangle) / (k_B T_R)] \exp [-\varepsilon_{rs} / (k_B T_R)] \exp [\mu_R N_s / (k_B T_R)]. \quad (21.7)$$

Menjatuhkan subskrip pada T_R dan μ_R dan menentukan potensi Kramers (juga dikenal sebagai potensi besar),

$$K := U - TS - \mu \langle \mathcal{N} \rangle = F - \mu \langle \mathcal{N} \rangle \quad (21.8)$$

Persamaan (21.7) dapat ditulis dalam bentuk

$$P_{rs} = \exp (\beta K) \exp (-\beta \varepsilon_{rs}) \exp (\beta \mu N_s), \quad (21.9)$$

dimana $\beta = 1 / (k_B T)$ seperti biasa. Kuantitas $\exp (-\beta \varepsilon_{rs}) \exp (\beta \mu N_s)$ disebut sebagai Gibbs faktor oleh Kittel dan Kroemer [6], dengan analogi dengan faktor Boltzmann.

Pada konstanta T dan μ , kita melihat bahwa rasio probabilitas dari dua kondisi adalah sama dengan rasio faktor Gibbs. Kita ingat untuk ansambel kanonik yang pada konstan T dan N , rasio probabilitas dua keadaan sama dengan rasio faktor Boltzmann.

Jika kita menjumlahkan probabilitas P_{rs} atas semua nilai ε_{rs} dan N_s (yang mana Kittel dan Kroemer [6] sebutlah "*all states and numbers*," disingkat dengan "ASN"), Persamaan. (21.9) hasil

$$1 = \exp(\beta K) \sum_{rs} \exp(-\beta \varepsilon_{rs}) \exp(\beta \mu \mathcal{N}_s). \quad (21.10)$$

Hal ini memungkinkan kita untuk mendefinisikan fungsi partisi besar (juga dikenal sebagai jumlah Gibbs [6] ASN),

$$Z = \sum_{rs} \exp(-\beta \varepsilon_{rs}) \exp(\beta \mu \mathcal{N}_s) = \exp(-\beta K). \quad (21.11)$$

Untuk GCE, Persamaan. (21.11) mendefinisikan fungsi partisi besar Z yang memainkan peran yang sama seperti fungsi partisi kanonik Z . Probabilitas dapat ditulis dalam bentuk

$$P_{rs} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_{rs}) \exp(\beta \mu \mathcal{N}_s)}{Z}, \quad (21.12)$$

yang bentuknya mirip dengan Persamaan. (19.6).

Untuk memulihkan fungsi termodinamika, kami menulis Persamaan. (21.11) dalam bentuk

$$K = -k_B T \ln Z \quad (21.13)$$

dan catat dari transformasi Legendre $K = F - \mu \langle \mathcal{N} \rangle$ dan diferensial dF itu

$$dK = -SdT - p dV - \langle \mathcal{N} \rangle d\mu \quad (21.14)$$

Jadi kita punya

$$S = -\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{V, \mu}; \quad p = -\left(\frac{\partial K}{\partial V}\right)_{T, \mu}; \quad \langle \mathcal{N} \rangle = -\left(\frac{\partial K}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (21.15)$$

Persamaan terakhir dapat digunakan untuk mencari $\langle \mathcal{N} \rangle$ jika μ diketahui, tetapi untuk termodinamika sistem, seseorang biasanya menganggap $\langle \mathcal{N} \rangle$ dikenal. Pada prinsipnya, seseorang dapat mengambil sudut pandang ini, tentukan $\langle \mathcal{N} \rangle$ dan selesaikan untuk μ , tetapi karena μ terkandung dalam persamaan transendental, ini bisa hanya bisa dilakukan kira-kira.

Untuk mendapatkan ekspresi energi internal U , kita kembali ke Persamaan. (21.8) dan gunakan Persamaan. (21.15) untuk memperoleh

$$U = K - T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{V, \mu} - \mu\left(\frac{\partial K}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (21.16)$$

Substitusi Persamaan. (21.13) menjadi Persamaan. (21.16) lalu mengarah ke

$$U = -k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V, \mu} + k_B T \mu \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V, \mu} + \frac{\mu}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}\right)_{\beta, V}. \quad (21.17)$$

Kami akan mendapatkan bentuk yang lebih nyaman untuk U dalam hal variabel lain.

Beberapa komentar tentang interpretasi dan struktur fungsi partisi besar dalam urutan:

1. Karena $\varepsilon_{rs} \equiv \varepsilon_r(Ns)$, penjumlahan ganda dalam Persamaan. (21.11) pertama dapat dilakukan pada r untuk menghasilkan

$$Z = \sum_s \exp(\beta \mu \mathcal{N}_s) \sum_r \exp(-\beta \varepsilon_{rs}) = \sum_s \exp(\beta \mu \mathcal{N}_s) Z \mathcal{N}_s, \quad (21.18)$$

dimana, menurut Persamaan. (19,5),

$$Z \mathcal{N}_s = \sum_r \exp(-\beta \varepsilon_{rs}) \quad (21.19)$$

adalah fungsi partisi kanonik untuk sistem yang memiliki partikel Ns persis.

2. Kita perlu menentukan dengan jelas himpunan variabel di mana Z dan K bergantung. Sampai saat ini, sebagai tercermin oleh Persamaan. (21.14), kami menganggap himpunan variabel menjadi T , μ , dan V atau, sejak k_B adalah sebuah konstanta, himpunan ekuivalen β , μ , dan V . Tetapi kita juga dapat memasukkan yang **absolutaktivitas**

$$\lambda = \exp(\beta \mu) \quad (21.20)$$

dan pertimbangkan sebagai gantinya himpunan variabel T , λ , dan V atau ekuivalen β , λ , dan V .

Kemudian Persamaan. (21.18) dapat ditulis dalam bentuk deret pangkat

$$Z = \sum_s \lambda^{\mathcal{N}_s} \sum_r \exp(-\beta \varepsilon_{rs}) = \sum_{\mathcal{N}_s} \lambda^{\mathcal{N}_s} Z \mathcal{N}_s \quad (21.21)$$

yang koefisiennya hanyalah fungsi partisi kanonik yang dapat diekstraksi cara rumus

$$Z \mathcal{N}_s = \frac{1}{\mathcal{N}_s!} \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \right)^{\mathcal{N}_s} Z \Big|_{\lambda=0}. \quad (21.22)$$

Kemudian probabilitas dapat dituliskan dalam formulir

$$P_{rs} = \frac{\lambda^{\mathcal{N}_s} \exp(-\beta \varepsilon_{rs})}{Z} \quad (21.23)$$

3. Dalam ekspresi untuk Z , seringkali mudah untuk menjalankan penjumlahan secara formal dari $\mathcal{N}_s = 0$ sampai $\mathcal{N}_s = \infty$ yang membutuhkan reservoir dengan ukuran tak hingga. Ini tidak menimbulkan sebuah masalah karena kita tertarik pada sistem dengan $\langle \mathcal{N} \rangle$ terbatas dan kita akan melihat bahwa nilai penting dari \mathcal{N}_s adalah yang dekat dengan $\langle \mathcal{N} \rangle$ karena

$$\frac{\sqrt{\langle (\mathcal{N}_s - \langle \mathcal{N} \rangle)^2 \rangle}}{\langle \mathcal{N} \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle \mathcal{N} \rangle}} \quad (21.13)$$

yang ternyata tepat untuk gas ideal (lihat Persamaan (21.51) dan (21.52)). Untuk sebuah sistem memiliki jumlah daerah absorpsi yang terbatas (lihat Bagian 21.2.1), jumlahnya terbatas.

4. Keadaan dengan $\mathcal{N}_s = 0$ dikenal sebagai **keadaan vakum**. Kami menganggapnya sebagai non-degenerasi keadaan yang memiliki energi nol, $Z(\mathcal{N}_s = 0) = 1$. Kemudian Persamaan. (21.18) dapat ditulis dalam bentuk

$$Z = 1 + \sum_{\mathcal{N}_s} \lambda^{\mathcal{N}_s} Z \mathcal{N}_s. \quad (21.25)$$

Semua energi lain harus diukur relatif terhadap keadaan vakum. Konvensi ini konsisten dengan representasi banyak negara partikel melalui pendudukan jumlah orbital, yang merupakan status kuantum dari partikel tunggal (lihat Persamaan (21.63)).

21.1.1 Fungsi Kramers

Hasil yang lebih transparan untuk fungsi termodinamika dapat ditulis hal fungsi tak berdimensi Kramers

$$q(\beta, V, \lambda) := \ln Z, \quad (21.26)$$

dimana Z diekspresikan dalam variabel β , λ , dan V menurut Persamaan. (21.21). Sejak $(\partial \lambda / \partial \beta)_{V, \mu} = \lambda \mu$ dan $(\partial \lambda / \partial \mu)_{V, \beta} = \lambda \beta$, kami temukan

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V, \mu} = \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_{V, \lambda} + \lambda \mu \left(\frac{\partial q}{\partial \lambda} \right)_{V, \beta} \quad (21.27)$$

dan

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_{V, \beta} = \lambda \beta \left(\frac{\partial q}{\partial \lambda} \right)_{V, \beta}. \quad (21.28)$$

Jadi Persamaan. (21.17) menjadi

$$U = - \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_{V, \lambda}. \quad (21.29)$$

Konversi serupa dari turunan di Persamaan. (21.15) memberi

$$\langle \mathcal{N} \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_{V, \beta} = \lambda \left(\frac{\partial q}{\partial \lambda} \right)_{V, \beta} \quad (21.30)$$

dan

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, \mu} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial q}{\partial V} \right)_{\beta, \lambda}. \quad (21.31)$$

Hasil ini dapat diringkaskan dalam istilah diferensial

$$dq = -U d\beta + \beta p dV + \frac{\langle \mathcal{N} \rangle}{\lambda} d\lambda \quad (21.32)$$

Perhatikan bahwa Persamaan. (21.29) dan (21.30) dapat diperoleh langsung dari definisi jumlah rata-rata dalam hal probabilitas $Prs = \lambda^{\mathcal{N}_s} \exp(-\beta \varepsilon_{rs}) / Z$ dengan Z diekspresikan sebagai fungsi dari β , λ , dan V . Misalnya, $U = \sum_{rs} P_{rs} \varepsilon_{rs} = (\partial \ln Z / \partial \beta)_{\lambda, V}$ karena diferensiasi terhadap β menyebabkan ε_{rs} di dalam penjumlahan tersebut.

Persamaan (21.29) dan (21.30) dapat ditulis sebagai rata-rata tertimbang dengan menggunakan eksplisit bentuk Persamaan. (21.21) untuk q , yaitu

$$q = \ln \left[\sum_{\mathcal{N}_s} \lambda^{\mathcal{N}_s} Z \mathcal{N}_s \right]. \quad (21.33)$$

Kami ingat bahwa energi rata-rata untuk sistem dengan partikel N_s tepat di kanonik ansambel adalah

$$U_{N_s} = - \frac{1}{Z \mathcal{N}_s} \left(\frac{\partial Z \mathcal{N}_s}{\partial \beta} \right)_{V, \mathcal{N}_s}. \quad (21.34)$$

Jadi Persamaan. (21.29) mengambil bentuk

$$U = \frac{\sum_{\mathcal{N}_s} \lambda^{\mathcal{N}_s} Z \mathcal{N}_s U_{N_s}}{\sum_{\mathcal{N}_s} \lambda^{\mathcal{N}_s} Z \mathcal{N}_s}, \quad (21.35)$$

yang merupakan rata-rata tertimbang $U \mathcal{N}_s$ dengan faktor pembobotan $\lambda^{\mathcal{N}_s} Z \mathcal{N}_s$ Persamaan (21.30) membutuhkan sebuah bentuk serupa

$$\langle \mathcal{N} \rangle = \frac{\sum_{\mathcal{N}_s} \lambda^{\mathcal{N}_s} Z \mathcal{N}_s \mathcal{N}_s}{\sum_{\mathcal{N}_s} \lambda^{\mathcal{N}_s} Z \mathcal{N}_s}, \quad (21.36)$$

Faktanya, Persamaan. (21.35) dan (21.36) mengikuti langsung dari probabilitas yang diberikan oleh Persamaan. (21.12). Pembaca diundang untuk menunjukkan bahwa tekanannya adalah rata-rata tertimbang yang serupa tekanan, dihitung dari ansambel kanonik, untuk sistem yang memiliki pasti nilai N_s .

Tekanan juga dapat dihubungkan langsung ke fungsi q melalui persamaan aljabar. Itu hanya variabel ekstensif tempat K bergantung adalah V , jadi persamaan Euler-nya adil

$$K = -pV, \quad (21.37)$$

yang konsisten dengan $U = TS - pV + \mu N$. Karena itu,

$$q = \frac{pV}{k_B T}. \quad (21.38)$$

Baik K dan q adalah variabel ekstensif yang bergantung pada β , λ , dan V , tetapi β dan λ bersifat intensif, jadi baik K dan q harus sebanding dengan V .

Memang, perbandingan Persamaan. (21.38) dengan Persamaan. (21.31) membutuhkan

$$\left(\frac{\partial q}{\partial V} \right)_{\beta, \lambda} = \frac{q}{V}, \quad (21.39)$$

yang dapat diintegrasikan pada konstanta β dan λ untuk memberi

$$\ln q = \ln V + \ln q_0(\beta, \lambda). \quad (21.40)$$

Istilah terakhir dalam Persamaan. (21.40) adalah fungsi integrasi, independen dari V , yang bisa sama-sama tergantung pada T dan μ . Oleh karena itu, q adalah bentuknya

$$q = V q_0(\beta, \lambda), \quad (21.41)$$

yang sebanding dengan V . Perbandingan dengan Persamaan. (21.38) menunjukkan itu

$$p = k_B T q_0(\beta, \lambda), \quad (21.42)$$

jadi variabel intensif p dapat dinyatakan hanya dalam variabel intensif β dan λ , atau ekuivalennya T dan μ , tidak bergantung pada V seperti yang diharapkan.

Terkadang GCE digunakan untuk menangani sistem yang tidak berisi ekstensi volume V sebagai variabel, dalam hal ini Z , dan oleh karena itu q dan K , tidak bergantung V . Contoh dari sistem tersebut adalah putaran identik atau osilator harmonik, yang dipasang di posisi dan dibedakan berdasarkan posisi mereka, seperti dalam suatu benda padat yang kaku, atau sekumpulan daerah adsorpsi di permukaan. Dalam kasus seperti itu, persamaan seperti Persamaan. (21.31) dan (21.37) - (21.42) tidak berlaku. Secara formal, sistem tersebut memiliki tekanan nol atau setara dengan tekanan yang dapat ditentukan dalam ruang berdimensi lebih rendah. Selama sistem ini didefinisikan dengan baik, kita masih bisa menggunakan persamaan seperti Persamaan. (21.35) dan (21.36), atau mereka setara, karena mereka dapat dibenarkan atas dasar

$$U = \sum_{r,s} P_{rs} \epsilon_{rs} = - \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_\lambda \quad (21.43)$$

dan

$$\langle \mathcal{N} \rangle = \sum_{r,s} P_{rs} \mathcal{N}_s = \lambda \left(\frac{\partial q}{\partial \lambda} \right)_\beta. \quad (21.44)$$

Contoh Soal 21.1. Tunjukkan bahwa entropi dapat diekspresikan dalam bentuk

$$S = -k_B \sum_{rs} P_{rs} \ln P_{rs}. \quad (21.45)$$

Solusi 21.1. Ada atau tidaknya ketergantungan pada V , kita punya $K = U - TS - \mu \langle \mathcal{N} \rangle$ jadi $S / k_B = q + \beta U - N \ln \lambda$. Tapi

$$- \sum_{rs} P_{rs} \ln P_{rs} = - \sum_{rs} P_{rs} [-q - \beta \epsilon_{rs} + \mathcal{N}_s \ln \lambda] = q + \beta U - \langle \mathcal{N} \rangle \ln \lambda.$$

Entropi mengambil bentuk yang sama seperti Persamaan. (21.45) di ansambel apa pun.

21.1.2 Penyebaran Nomor Partikel

Dalam Bagian 19.5, kami menunjukkan untuk ansambel kanonik bahwa ada dispersi dari energi internal untuk sistem yang dipertahankan pada suhu konstan. Ini juga berlaku untuk GCE; namun, untuk GCE, potensial kimianya dijaga konstan dan sama dengan sebuah reservoir. Oleh karena itu, untuk sistem yang dijelaskan oleh GCE, ada juga dispersi jumlah partikel relatif terhadap jumlah rata-rata partikel $\langle \mathcal{N} \rangle = (1/\beta)(\partial \ln Z / \partial \mu)_{\beta,V}$ diberikan oleh Persamaan. (21.15).

Kita dapat menghitung dispersi jumlah partikel ini dengan menghitung momen keduanya relatif terhadap nilai rata-ratanya, yaitu

$$\langle (\Delta \mathcal{N})^2 \rangle := \langle (\mathcal{N} - \langle \mathcal{N} \rangle)^2 \rangle = \langle \mathcal{N}^2 \rangle - \langle \mathcal{N} \rangle^2, \quad (21.46)$$

dimana

$$\langle \mathcal{N}^2 \rangle = \sum_{rs} \mathcal{N}_s^2 P_{rs}, \quad (21.47)$$

Dengan P_{rs} yang diberikan oleh Persamaan. (21.12). Dengan diferensiasi Persamaan. (21.11), kami mencatat itu

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} = \beta^2 \sum_{rs} \mathcal{N}_s^2 \exp(-\beta \epsilon_{rs}) \exp(\beta \mu \mathcal{N}_s), \quad (21.48)$$

Yang menghasilkan

$$\langle \mathcal{N}^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} \right)_{\beta, V}. \quad (21.49)$$

Karena itu,

$$\langle (\Delta \mathcal{N})^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \mu} \right)^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle \mathcal{N} \rangle}{\partial \mu} \right)_{\beta, V}. \quad (21.50)$$

Karena μ dan β intensif, ruas kanan Persamaan. (21.50) adalah $O(\langle \mathcal{N} \rangle)$. Oleh karena itu, dalam kesepakatan dengan Persamaan. (21.24), kami punya

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta \mathcal{N})^2 \rangle}}{\langle \mathcal{N} \rangle} = O \frac{1}{\sqrt{\langle \mathcal{N} \rangle}} \quad (21.51)$$

Untuk gas ideal, Persamaan. (19.66) berlaku, jadi $\partial \langle \mathcal{N} \rangle / \partial \mu = \beta \langle \mathcal{N} \rangle$ dan kami punya persis

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta \mathcal{N})^2 \rangle}}{\langle \mathcal{N} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle \mathcal{N} \rangle}} \quad (21.52)$$

Untuk sistem yang memiliki banyak partikel, kami melihat bahwa dispersi ini cukup kecil. Hasilnya di Persamaan. (21.50) dapat dikaitkan dengan kompresibilitas isothermal, $KT = (1/v)(\partial v / \partial p)_\beta$, dengan $v := V / \langle \mathcal{N} \rangle$ adalah volume per partikel. Pada konstanta β , memiliki $d\mu = v dp$, dimana p adalah tekanannya. Jadi

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_\beta = v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\beta = -1/KT. \quad (21.53)$$

Karena itu,

$$\left(\frac{\partial \langle \mathcal{N} \rangle}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial (V/v)}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = -\frac{V}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial \mu} \right)_\beta = \frac{\langle \mathcal{N} \rangle}{v} \kappa T. \quad (21.54)$$

Substitusi ke Persamaan. (21.50) mengarah ke

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta \mathcal{N})^2 \rangle}}{\langle \mathcal{N} \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T \kappa T}{v \langle \mathcal{N} \rangle}} \quad (21.55)$$

dalam perjanjian dengan Persamaan. (21.51). Untuk gas ideal, $\kappa T = 1/p$ dan $k_B T / (pv) = 1$, jadi Persamaan. (21.55) menjadi Persamaan. (21.52). Karena $v \langle \mathcal{N} \rangle = V$, kami mengamati bahwa fluktuasi jumlah partikel dapat menjadi besar jika sub-volume yang sangat kecil dari volume gas yang besar diamati.

21.1.3 Dispersi Energi

Dispersi energi di GCE berbeda dari yang dihitung untuk ansambel kanonik di Bagian 19.5 karena di GCE jumlah partikel memiliki dispersi. Dari Persamaan. (21.29) kami memiliki $U = \langle E \rangle = - (1/Z) (\partial Z / \partial \beta)_{\lambda, V}$. Dengan analogi Persamaan. (19.85) yang kami miliki

$$\langle E^2 \rangle = \sum_{rs} \varepsilon_{rs}^2 P_{rs} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{\lambda, V}. \quad (21.56)$$

Kemudian dengan mengikuti prosedur yang mirip dengan yang ada di Bagian 19.5, kami menemukan

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{\lambda, V} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\lambda, V}. \quad (21.57)$$

Kita bisa menghubungkan turunannya di Persamaan. (21.57) terhadap kapasitas panas pada volume konstan, C_v , sebesar memikirkan U sebagai fungsi dari β , V , dan $\langle \mathcal{N} \rangle$ dan ditulis

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\lambda, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\langle \mathcal{N} \rangle, V} + \left(\frac{\partial U}{\partial \langle \mathcal{N} \rangle} \right)_{\beta, V} \left(\frac{\partial \langle \mathcal{N} \rangle}{\partial \beta} \right)_{\lambda, V}. \quad (21.58)$$

Istilah pertama dalam Persamaan. (21.58) hanya $-k_B T^2 C_V$ dan jika disubstitusi sendiri ke dalam Persamaan. (21.57) akan berikan Persamaan. (19.87) untuk ansambel kanonik. Untuk mengevaluasi istilah yang tersisa dalam Persamaan. (21.58), kami menggunakan relasi Maxwell yang diturunkan dari Persamaan. (21.32), yaitu

$$\left(\frac{\partial \langle \mathcal{N} \rangle / \lambda}{\partial \beta}\right)_{\lambda, V} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{\beta, V}, \tag{21.59}$$

yang menjadi

$$\left(\frac{\partial \langle \mathcal{N} \rangle}{\partial \mu}\right)_{\lambda, V} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \ln \lambda}\right)_{\beta, V} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{\beta, V}. \tag{21.60}$$

Tetapi,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \langle \mathcal{N} \rangle}\right)_{\beta, V} \left(\frac{\partial \langle \mathcal{N} \rangle}{\partial \mu}\right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \langle \mathcal{N} \rangle}\right)_{\beta, V} \beta \langle (\Delta \mathcal{N})^2 \rangle, \tag{21.61}$$

dimana Persamaan. (21.50) telah digunakan di langkah terakhir. Karena itu kami mendapatkan akhirnya

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial \langle \mathcal{N} \rangle}\right)_{\beta, V} \right\}^2 \langle (\Delta \mathcal{N})^2 \rangle. \tag{21.62}$$

Persamaan (21.62) menunjukkan bahwa dispersi energi adalah penjumlahan dari dua suku, suku pertama menjadi sama seperti untuk ansambel kanonik dan istilah kedua yang timbul dari penyebaran dari jumlah partikel dalam sistem.

21.2 Sistem Ideal: Orbitals dan Factorization

GCE dapat digunakan untuk menangani kasus penting sistem ideal partikel identik itu dapat dijelaskan dalam istilah status kuantum partikel tunggal yang disebut orbital. Seperti yang didefinisikan oleh Kittel dan Kroemer [6, hal. 152], orbital adalah istilah yang sering digunakan oleh ahli kimia untuk menunjukkannya keadaan kuantum partikel tunggal yang dicirikan oleh spesifikasi bilangan kuantum fungsi gelombang spasial dan spinnya. Sistem di mana partikel berinteraksi sangat lemah dapat didekati dengan sistem ideal di mana partikel-partikel tidak berinteraksi sama sekali. Untuk sebuah system having N s noninteracting partikel, total fungsi gelombang dapat dibentuk sebagai penjumlahan produk dari fungsi gelombang orbital, [8, hal. 116], yang membutuhkan spesifikasi dari jumlah (disebut nomor pekerjaan) partikel yang menempati setiap orbital. Seringkali terdapat jumlah orbital yang kemungkinan tak terhingga. Jika partikelnya fermion (putaran setengah integral), fungsi gelombang total harus antisimetris di bawah interchange partikel, yang mengharuskan setiap orbital tidak dihuni atau hanya ditempati satu partikel (prinsip pengecualian Pauli). Jika partikelnya boson, gelombang totalnya fungsi harus simetris di bawah pertukaran partikel, yang memungkinkan setiap orbital untuk menjadi kosong atau sibuk. Partikel klasik merupakan perkiraan fermion atau boson dalam batas encer yang akan dibahas di bawah ini.

Kami menunjukkan setiap orbital dengan simbol tunggal ϵ yang menunjukkan energinya tetapi juga membawa informasi tentang semua bilangan kuantumnya, termasuk spin. Jumlah tersebut orbital dalam keadaan kuantum r dari keseluruhan sistem yang memiliki partikel N s dilambangkan dengan $n_{r\epsilon}$.

Nomor pekerjaan ini, $n_{r\epsilon}$, tentukan secara lengkap status sistem. Sejak partikel identik, kita tidak dapat membedakan partikel mana yang berada di orbital tertentu. Itu energi dari keadaan kuantum yang memiliki partikel N s kemudian diberikan oleh

$$\mathcal{E}_{rs} = \sum_{\epsilon} n_{\epsilon}^{rs} \epsilon, \tag{21.63}$$

Dimana

$$\sum_{\varepsilon} n_{\varepsilon}^{rs} = \mathcal{N}_s, \quad \text{all allowed states } r. \quad (21.64)$$

Oleh karena itu, fungsi partisi besar adalah

$$\mathcal{Z} = \sum_s \lambda^{\mathcal{N}_s} \sum_r^* \exp \left(-\beta \sum_{\varepsilon} n_{\varepsilon}^{rs} \varepsilon \right) = \sum_s \sum_r^* \prod_{\varepsilon} [\lambda \exp(-\beta \varepsilon)]^{n_{\varepsilon}^{rs}}. \quad (21.65)$$

Untuk N tetap, nilai yang diizinkan dari n_{ε}^{rs} dibatasi oleh Persamaan. (21.64) dan juga oleh kendala untuk fermion atau boson. Tanda bintang “*” di r sumis dimaksudkan untuk mengingatkan kita kendala tersebut. Karena, bagaimanapun, semua nilai r dan s dijumlahkan dalam Persamaan. (21.65), kami tidak perlu menghubungkan nilai n_{ε}^{rs} untuk orbital tertentu ε . Jumlah ganda s dan Oleh karena itu, jumlah terbatas di atas r dapat diganti dengan jumlah tunggal di atas kuantum secara mekanis nomor pekerjaan yang diperbolehkan yang tidak berkorelasi untuk setiap orbital ε . Jumlah yang tersisa dan produk bolak-balik, jadi kami dapatkan

$$\mathcal{Z} = \prod_{\varepsilon} \left\{ \sum_n [\lambda \exp(-\beta \varepsilon)]^n \right\}. \quad (21.66)$$

Dengan kata lain, faktor Z ke dalam produk dari fungsi partisi besar untuk orbital individu, masing-masing bentuk

$$Z_1(\varepsilon) := \sum_n [\lambda \exp(-\beta \varepsilon)]^n. \quad (21.67)$$

Dalam Persamaan. (21.67), n hanya dibatasi oleh aturan pendudukan orbital oleh fermion ($n = 0, 1$) atau boson ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$), tergantung pada jenis partikel kita mengingat. Secara khusus,

$$\mathcal{Z} = \prod_{\varepsilon} Z_1(\varepsilon), \quad (21.68)$$

jadi kontribusi orbital ke $\ln Z$ dan sifat fisik hanyalah aditif. Apa saja pembatasan pendudukan orbital telah diperhitungkan dalam penghitungan $Z_1(\varepsilon)$.

Atau, Persamaan. (21.68) dapat dibenarkan atas dasar fisik, sudut pandang yang diambil oleh Kittel dan Kroemer [6, hal. 154]. Mereka menganggap semua kecuali satu orbital sebagai bagian dari reservoir yang berinteraksi dengan orbital tersebut, dan dengan demikian menghitung fungsi partisi besarnya secara terpisah. Untuk keseluruhan sistem, mereka menarik aditif atas ε dari $\ln Z_1(\varepsilon)$, sehingga

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_{\varepsilon} \ln Z_1(\varepsilon), \quad (21.69)$$

yang setara dengan Persamaan. (21.68). Dalam semangat yang sama, mereka juga memberikan contoh [6, hlm. 140- 146] di mana rumus umum untuk Z diterapkan pada subsistem non-interaksi yang dapat kosong atau ditempati oleh satu atau dua partikel. Fungsi partisi yang dihasilkan adalah digunakan untuk menghitung probabilitas setiap negara bagian. Contoh serupa disajikan oleh Callen [2, p. 389] di mana situs-situs di permukaan dapat kosong, ditempati sendiri atau ditempati ganda oleh molekul gas yang teradsorpsi, dan faktorisasi fungsi partisi besar diasumsikan karena situs-situs tersebut tersebar sangat jarang sehingga tidak berinteraksi.

Kita dapat menggeneralisasi contoh ini sebagai berikut. Jika $Z^{(v)}(\beta, \lambda)$ adalah partisi utama fungsi untuk satu set subsistem yang diberi label oleh v dan subsistem semacam itu adalah independen dan memiliki energi interaksi yang dapat diabaikan, fungsi partisi utama untuk seluruh sistem adalah

$$\mathcal{Z} = \prod_v Z^{(v)}(\beta, \lambda); \quad \ln \mathcal{Z} = \sum_v \ln Z^{(v)}(\beta, \lambda), \quad (21.70)$$

Dimana

$$\mathcal{Z}^{(v)}(\beta, \lambda) = \sum_n \lambda^n \sum_r \exp(-\beta \varepsilon_r^{(v)}). \quad (21.71)$$

Setiap subsistem berada dalam kesetimbangan dengan reservoir dan karenanya dengan satu sama lain. Catatan Persamaan itu. (21.71) lebih umum dari Persamaan. (21.67) karena energi $\varepsilon_r^{(v)}$ tidak harus kelipatan kuantitas yang sama ε .

21.2.1 Faktorisasi untuk Situs Independen

Pada bagian ini, kami menyajikan beberapa contoh faktorisasi fungsi partisi besar untuk kasus dimana partikel dapat berada di sejumlah N_{tot} situs non-interaksi itu dapat ditempati oleh satu atau lebih partikel. Ini akan diharapkan jika situs seperti itu encerkan secukupnya; mereka dipisahkan oleh jarak yang relatif besar terhadap kisaran kekuatan yang berlaku untuk setiap situs. Dalam contoh ini, kami akan mengandaikan untuk kesederhanaan bahwa file potensial kimiawi μ , dan karenanya aktivitas $\lambda = \exp(\beta\mu)$ ditentukan oleh ideal klasik gas monatomik.

Contoh Soal 21.2. Hitung probabilitas adsorpsi gas ideal pada N_{tot} situs independen yang tidak dihuni, dengan energi nol, atau hanya ditempati sendirian energi ε_1 .

Solusi 21.2. Fungsi partisi utama untuk satu situs adalah $Z(1) = 1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon_1}$ jadi totalnya fungsi partisi besar adalah $Z = (Z(1))^{N_{\text{tot}}}$. Jumlah rata-rata atom yang teradsorpsi, yang masuk kasus ini kebetulan sama dengan jumlah situs yang ditempati

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial q}{\partial \lambda} = N_{\text{tot}} \frac{\lambda e^{-\beta\varepsilon_1}}{1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon_1}} \quad (21.72)$$

Dan turunan Energi adalah

$$U = -\frac{\partial q}{\partial \beta} = N_{\text{tot}} \frac{\varepsilon_1 \lambda e^{-\beta\varepsilon_1}}{1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon_1}}. \quad (21.73)$$

Kecuali untuk faktor yang sangat penting dari λ , Persamaan. (21.73) menyerupai energi untuk dua posisi independen sistem. Agar gas terserap pada suhu rendah, kita ingin $\varepsilon_1 < 0$. Pecahan dari situs yang ditempati adalah $\theta = N / N_{\text{tot}}$, jadi

$$\theta = \frac{\lambda e^{-\beta\varepsilon_1}}{1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon_1}} = \frac{\lambda e^{-\beta\varepsilon_1}}{Z(1)}. \quad (21.74)$$

Tentu saja bagian dari situs kosong adalah $1 - \theta = 1 / Z(1)$, jadi hasil ini bisa telah disimpulkan seluruhnya dari rasio suku-suku yang sesuai di $Z(1)$ ke $Z(1)$ itu sendiri. Dari Persamaan. (19,66), potensial kimia dari gas ideal adalah $\mu = k_B T \ln(n / n_Q) = k_B T \ln(p / (n_Q k_B T))$, di mana n adalah kerapatan bilangan dan $n_Q(T) = (mk_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ adalah konsentrasi kuantum. Oleh karena itu, aktivitas absolut

$$\lambda = \frac{n}{n_Q(T)} = \frac{p}{n_Q(T) k_B T}, \quad (21.75)$$

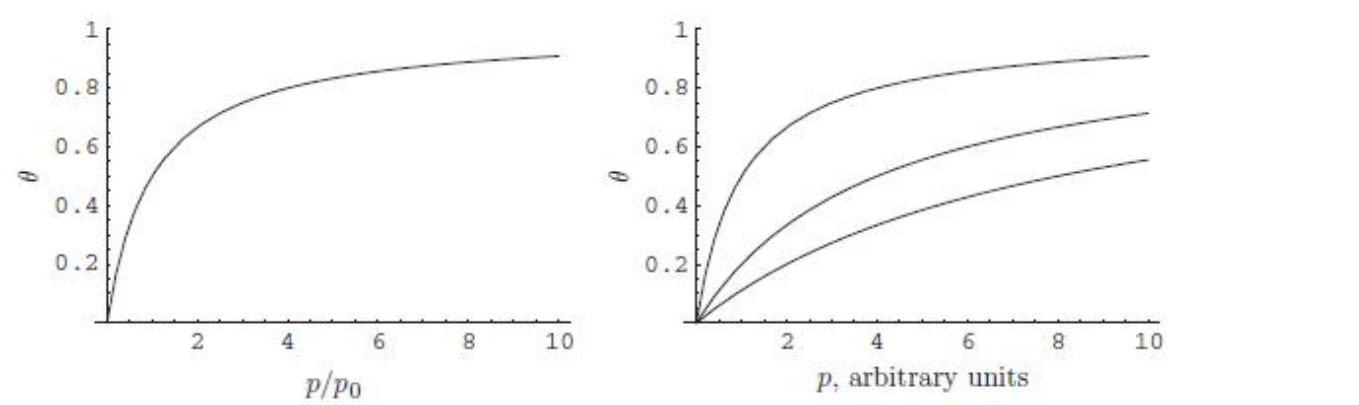
yang merupakan rasio tekanan aktual terhadap tekanan kuantum. Oleh karena itu kita dapat mendefinisikan a tekanan yang bergantung pada suhu

$$p_0(T) := n_Q(T) k_B T e^{\beta\varepsilon_1} = n_Q(T) k_B T e^{-\beta|\varepsilon_1|}, \quad (21.76)$$

untuk $\epsilon_1 < 0$, yang meningkat seiring suhu. Kemudian Persamaan. (21.74) mengambil bentuk sederhana

$$\theta = \frac{p}{p_0 + p}. \tag{21.77}$$

Persamaan (21.77) memiliki bentuk isoterm adsorpsi Langmuir dan diplot pada Gambar 21-1. Lihat Kittel dan Kroemer [6, hal. 142] untuk plot data untuk adsorpsi molekul oksigen oleh a kelompok heme mioglobin, yang mengikuti isoterm semacam itu.



GAMBAR 21–1 Isoterm adsorpsi Langmuir untuk adsorpsi fraksional gas ideal pada N_{tot} independen situs. Kurva di sebelah kanan sesuai dengan suhu dalam rasio 1: 4: 8, dari kiri ke kanan.

Contoh Soal 21.3. Hitung probabilitas adsorpsi gas ideal pada N_{tot} independen situs yang tidak dihuni, dengan energi nol, atau hanya ditempati oleh partisi fungsi $z(T)$. Apa fungsi partisi kanonik Z_N untuk sistem yang ditempati N . situs?

Solusi 21.3. Fungsi partisi besar untuk satu situs adalah

$$Z^{(1)} = 1 + \lambda z(T), \tag{21.78}$$

jadi Persamaan. (21.77) masih berlaku; Namun, tekanan di Persamaan. (21.76) diganti dengan

$$p_0(T) := n_Q k_B T / z(T). \tag{21.79}$$

Fungsi partisi kanonik untuk atom teradsorpsi N adalah koefisien λ^N in $Z = (Z^{(1)})^{N_{\text{tot}}}$ yang mudah ditemukan dari teorema binomial menjadi

$$Z_N = \frac{N_{\text{tot}}!}{N!(N_{\text{tot}} - N)!} [z(T)]^N. \tag{21.80}$$

Koefisien binomial untuk kemerosotan yang muncul karena kita tidak tahu yang manadari situs the N_{tot} ditempati, tetapi mereka dapat dibedakan berdasarkan posisinya. Pembaca diundang untuk memverifikasi bahwa potensi kimia untuk sistem semacam itu

$$\mu = -k_B T \frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} = k_B T \ln \left[\frac{N}{N_{\text{tot}} - N} \frac{1}{z(T)} \right] = k_B T \ln \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \frac{1}{z(T)} \right].$$

Menyamakan μ ini dengan gas ideal klasik, Persamaan. (21.75), memberikan $p / p_0(T) = \theta / (1 - \theta)$ dengan $p_0(T)$ diberikan oleh Persamaan. (21,79). Kemudian penyelesaian untuk θ memberikan Persamaan hasil yang konsisten. (21.77).

Contoh Soal 21.4. Hitung probabilitas adsorpsi gas ideal monatomik di situs independen N_{tot} yang tidak ditempati dengan energi nol atau hanya ditempati sendiri energi ϵ_1 atau digunakan dua kali dengan energi ϵ_2 . Perhatikan bahwa ϵ_2 belum tentu sama dengan $2\epsilon_1$, jadi atom di situs yang ditempati ganda dapat berinteraksi.

Solusi 21.4. Fungsi partisi utama untuk satu situs adalah $Z(1) = 1 + \lambda e^{-\beta\epsilon_1} + \lambda^2 e^{-\beta\epsilon_2}$. Kemungkinan situs tidak dihuni, ditempati sendiri, atau ditempati ganda

$$p_0 = 1/Z^{(1)}; \quad p_1 = \lambda e^{-\beta\epsilon_1}/Z^{(1)}; \quad p_2 = \lambda^2 e^{-\beta\epsilon_2}/Z^{(1)}. \tag{21.82}$$

Jumlah rata-rata atom gas yang teradsorpsi adalah $N = N_{\text{tot}} (p_1 + 2p_2)$, dengan faktor dari 2 orang masuk karena hunian ganda. Sebagai alternatif, seseorang dapat menggunakan partisi grand total fungsi $Z = [Z(1)]^{N_{\text{tot}}}$ untuk menghitung

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial q}{\partial \lambda} = N_{\text{tot}} \frac{\lambda e^{-\beta\epsilon_1} + 2\lambda^2 e^{-\beta\epsilon_2}}{1 + \lambda e^{-\beta\epsilon_1} + \lambda^2 e^{-\beta\epsilon_2}}, \tag{21.83}$$

di mana faktor 2 terjadi secara otomatis, atau

$$U = - \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_{\lambda} = N_{\text{tot}} \frac{\epsilon_1 \lambda e^{-\beta\epsilon_1} + \epsilon_2 \lambda^2 e^{-\beta\epsilon_2}}{1 + \lambda e^{-\beta\epsilon_1} + \lambda^2 e^{-\beta\epsilon_2}} \tag{21.84}$$

dimana tidak ada faktor 2 seperti itu.

Contoh Soal 21.5. Hitung probabilitas adsorpsi atom A atau B atom pada situs independen N_{tot} yang tidak ditempati dengan energi nol atau terisi tunggal dengan energi ϵ_A dan ϵ_B , masing-masing.

Solusi 21.5. Lihat Persamaan. (21.169) untuk generalisasi yang jelas dari GCE ke sistem biner. Dalam kasus ini, kami punya

$$Z^{(1)} = 1 + \lambda_A e^{-\beta\epsilon_A} + \lambda_B e^{-\beta\epsilon_B}. \tag{21.85}$$

Demikianlah pekerjaan pecahan

$$\theta_A = \frac{\lambda_A e^{-\beta\epsilon_A}}{1 + \lambda_A e^{-\beta\epsilon_A} + \lambda_B e^{-\beta\epsilon_B}}; \quad \theta_B = \frac{\lambda_B e^{-\beta\epsilon_B}}{1 + \lambda_A e^{-\beta\epsilon_A} + \lambda_B e^{-\beta\epsilon_B}}, \tag{21.86}$$

dan bagian dari situs kosong adalah $1 - \theta_A - \theta_B$. Kita harus menentukan λ_A dan λ_B dari potensi kimiawi lingkungan, katakanlah gas ideal A dan B. Kita melihat dalam kasus ini bahwa atom A dan B bersaing memperebutkan lokasi situs. Selain itu, perbedaan kecil antara ϵ_A dan ϵ_B dapat membuat perbedaan yang sangat besar antara adsorpsi relatif A dan B jika $|\beta\epsilon_i| \gg 1$.

Untuk contoh di bagian ini, $Z = [Z(1)]^{N_{\text{tot}}}$, sehingga dipandang sebagai rangkaian pangkat λ , seri terpotong setelah sejumlah suku yang terbatas. Untuk dua contoh pertama, yang tertinggi daya adalah $(\lambda)^{N_{\text{tot}}}$ dan untuk contoh ketiga adalah $(\lambda)^{2N_{\text{tot}}}$. Pemutusan ini terjadi karena pembatasan hunian maksimum sebuah situs. Dalam hal persamaan rumus umum. (21.21), mereka dapat dipaksakan secara formal dengan mengasumsikan bahwa setiap keadaan dari keseluruhan sistem hunian yang lebih besar dari yang diizinkan akan memiliki energi yang tak terbatas, demikian juga faktor Boltzmann akan menjadi nol. Di sisi lain, untuk gas Fermi dan Bose yang ideal, ada yang tak terbatas jumlah orbital yang tersedia untuk ditempati, demikian pernyataan Z untuk gas tersebut berisi semua pangkat λ , seperti yang ditunjukkan di bagian selanjutnya.

21.2.2 Fermi-Dirac Distribution

Untuk orbital tunggal gas fermion noninteracting, Persamaan. (21.67) menjadi

$$\mathcal{Z}_1(\varepsilon) := \sum_{n=0,1} [\lambda \exp(-\beta\varepsilon)]^n = 1 + \lambda \exp(-\beta\varepsilon). \quad (21.87)$$

Oleh karena itu, jumlah rata-rata partikel yang menempati orbital itu

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) := \frac{\lambda \exp(-\beta\varepsilon)}{1 + \lambda \exp(-\beta\varepsilon)} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\beta\varepsilon) + 1} = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1}, \quad (21.88)$$

yang dikenal sebagai fungsi distribusi Fermi-Dirac. Persamaan (21.88) dapat disimpulkan dengan inspeksi atau dengan menerapkan Persamaan. (21.30) sampai $\mathcal{Z}_1(\varepsilon)$. Jika fermion masing-masing berputar s dan tidak ada medan magnet, akan ada orbital $2s + 1$ dibandingkan dengan orbital dengan degenerasi spin diabaikan. Jadi Persamaan. (21.66) akan berisi faktor $[\mathcal{Z}_1(\varepsilon)]^{2s+1}$ untuk masing-masing orbital dengan degenerasi spin diabaikan, yang akan berkontribusi $(2s + 1) \ln \mathcal{Z}_1(\varepsilon)$ ke $\ln Z$. Itu Oleh karena itu, jumlah rata-rata total partikel di seluruh sistem

$$\langle \mathcal{N} \rangle = \sum_{\varepsilon} f_{\text{FD}}(\varepsilon) = (2s + 1) \sum_{\varepsilon} f_{\text{FD}}(\varepsilon), \quad (21.89)$$

dimana jumlah prima melebihi orbital dengan degenerasi spin diabaikan. Dalam praktiknya, N adalah biasanya ditentukan dan Persamaan. (21.89) digunakan untuk menentukan potensial kimia μ , yang ternyata merupakan fungsi dari β dan N/V karena jumlahnya akan menjadi proporsional ke V . Dengan alasan yang sama, energi internal total diberikan oleh

$$U = \sum_{\varepsilon} \varepsilon f_{\text{FD}}(\varepsilon) = (2s + 1) \sum_{\varepsilon} \varepsilon f_{\text{FD}}(\varepsilon). \quad (21.90)$$

Untuk kasus penting gas elektron bebas, $s = 1/2$ jadi $2s + 1 = 2$.

21.2.3 Bose-Einstein Distribution

Untuk orbital tunggal gas boson yang tidak berinteraksi, Persamaan. (21.67) menjadi

$$\mathcal{Z}_1(\varepsilon) := \sum_{n=0}^{\infty} [\lambda \exp(-\beta\varepsilon)]^n = \frac{1}{1 - \lambda \exp(-\beta\varepsilon)}, \quad (21.91)$$

dimana jumlahnya hanya konvergen untuk $\lambda \exp(-\beta\varepsilon) < 1$. Jumlah rata-rata partikel itu menempati orbital itu dapat disimpulkan dengan menerapkan Persamaan. (21.30) hingga $\mathcal{Z}_1(\varepsilon)$ untuk mendapatkan

$$f_{\text{BE}}(\varepsilon) := \frac{\lambda \exp(-\beta\varepsilon)}{1 - \lambda \exp(-\beta\varepsilon)} = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\beta\varepsilon) - 1} = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] - 1}, \quad (21.92)$$

yang dikenal sebagai fungsi distribusi Bose-Einstein. Kami mencatat bahwa $f_{\text{BE}}(\varepsilon)$ berbeda dari $f_{\text{FD}}(\varepsilon)$ hanya dengan sebuah tanda, tetapi perbedaan ini sangat penting. Misalnya, $f_{\text{FD}}(\varepsilon) \leq 1$ tapi $f_{\text{BE}}(\varepsilon)$ bisa lebih besar dari 1, mencerminkan kemungkinan okupansi ganda orbital boson. Selain itu, untuk $\varepsilon = \mu$, $f_{\text{FD}} = 1/2$, yang tidak menimbulkan masalah, tetapi $f_{\text{BE}} = \infty$, yang tidak dapat diperbolehkan.⁷ Dengan tidak adanya medan magnet, setiap tingkat energi memiliki degenerasi $2s + 1$ karena spin, yang dapat diperlakukan dengan cara yang mirip dengan fermions. Karena itu kami memiliki

$$\langle \mathcal{N} \rangle = \sum_{\varepsilon} f_{\text{BE}}(\varepsilon) = (2s + 1) \sum_{\varepsilon} f_{\text{BE}}(\varepsilon) \quad (21.93)$$

Dan

$$U = \sum_{\varepsilon} \varepsilon f_{\text{BE}}(\varepsilon) = (2s + 1) \sum_{\varepsilon} \varepsilon f_{\text{BE}}(\varepsilon). \quad (21.94)$$

21.2.4 Classical Ideal Gas

Gas ideal klasik dapat dianggap sebagai gas quantumideal, baik fermion maupun boson, dalam batas suhu tinggi dan kepadatan rendah. Secara khusus, suhu harus sesuai sangat tinggi (β sangat kecil) dan kepadatan sangat rendah sehingga rasio jumlah partikel jumlah status partikel tunggal yang dapat diakses sangat kecil. Dengan kata lain, rata-rata jumlah partikel yang menempati orbital tunggal harus kecil. Ini akan benar untuk keduanya fFD atau fBE asalkan

$$\lambda^{-1} \exp(\beta \varepsilon) = \exp[\beta(\varepsilon - \mu)] \gg 1 \quad (21.95)$$

untuk semua ε pada β kecil. Batasan ini paling parah untuk $\varepsilon = 0$, sehingga membutuhkan $\lambda = \exp(\beta \mu) \gg 1$ dalam batas β kecil dan kepadatan rendah. Jika Persamaan. (21,95) berlaku, lalu fFD atau fBE menjadi nomor pekerjaan klasik

$$f_{CL}(\varepsilon) = \exp(\beta \mu) \exp(-\beta \varepsilon). \quad (21.96)$$

Kita dapat mengevaluasi faktor $\exp(\beta \mu)$ dengan menerapkan Persamaan. (21.89) atau (21.93) tetapi untuk fCL. Jadi

$$\langle N \rangle = \sum_{\varepsilon} f_{CL}(\varepsilon) = \exp(\beta \mu) \sum_{\varepsilon} \exp(-\beta \varepsilon), \quad (21.97)$$

yang menghasilkan

$$\exp(\beta \mu) = \frac{\langle N \rangle}{z}, \quad (21.98)$$

Dimana

$$z = \sum_{\varepsilon} \exp(-\beta \varepsilon) = (2s + 1) \sum_{\varepsilon} \exp(-\beta \varepsilon) \quad (21.99)$$

adalah fungsi partisi kanonik untuk satu partikel. Karenanya,

$$\frac{f_{CL}(\varepsilon)}{\langle N \rangle} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon)}{z}. \quad (21.100)$$

Sisi kiri Persamaan. (21.100) adalah kemungkinan menemukan partikel di orbital (keadaan kuantum termasuk spin) sesuai dengan ε dan sisi kanan adalah familiar Distribusi Boltzmann, sama seperti yang diberikan oleh Persamaan. (18.11).

Sebagai bonus lebih lanjut, kita dapat menggunakan Persamaan. (19.56) yang berlaku untuk partikel tanpa spin berikan fungsi partisi partikel bebas tunggal $z = (2s + 1) V n_Q$, di mana V adalah volume dan $n_Q(T) = (mk_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ adalah konsentrasi kuantum. Substitusi ke Persamaan. (21,98) memberi

$$\beta \mu = \ln \left[\frac{\langle N \rangle}{V} \frac{1}{n_Q(T)} \right] - \ln(2s + 1) \quad (21.101)$$

dalam perjanjian dengan Persamaan. (19.66) untuk $s = 0$. Istilah kedua dalam Persamaan. (21.101) muncul karena dari spin degeneracy, yang tidak memiliki padanan klasik dan yang juga berkontribusi a istilah $N k_B \ln(2s + 1)$ ke entropi. Kondisi di atas $\lambda = \exp(\beta \mu) \gg 1$ terlihat ekivalen dengan $N / (V n_Q) \gg 1$, yang benar jika konsentrasi aktual $n = N / V$ kecil dibandingkan dengan konsentrasi kuantum $n_Q(T)$. Ini akan berlaku untuk kepadatan rendah dan suhu tinggi. Ini berfungsi untuk mengukur rasa di mana gas encer, yaitu kondisi yang sama dibahas segera setelah Persamaan. (19.59). Dalam pendekatan yang sama ini, kita dapat mengevaluasi fungsi partisi kanonik Z_N untuk a sistem memiliki tepat N partikel. Untuk gas Fermi, kami punya

$$\ln Z = \ln \prod [1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon)]] , \quad (21.102)$$

sedangkan untuk gas Bose

$$\ln Z = \ln \prod_{\epsilon} \frac{1}{\{1 - \exp[\beta(\mu - \epsilon)]\}}. \quad (21.103)$$

Ini dapat digabungkan dan ditulis ulang dalam bentuk

$$\ln Z = \pm \sum_{\epsilon} \ln \{1 \pm \exp[\beta(\mu - \epsilon)]\}. \quad (21.104)$$

dimana Persamaan. (21,98) telah digunakan di langkah terakhir. Karena itu,

$$Z = e^{\lambda Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \frac{Z^N}{N!}. \quad (21.106)$$

Perbandingan dengan Persamaan. (21.21) menunjukkan itu

$$Z_N = \frac{Z^N}{N!} \quad (21.107)$$

dalam perbandingan dengan Persamaan. (19.48). Karena $\ln Z = pV / (kBT)$, kita mengamati Persamaan itu. (21.105) adalah setara dengan hukum gas ideal.

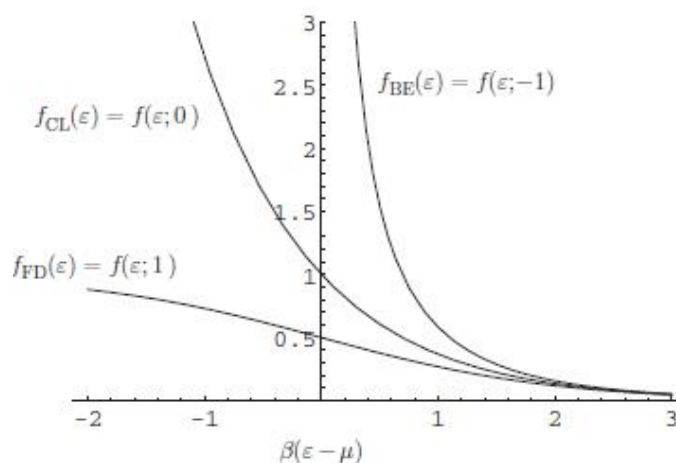
21.2.5 Fermi, Bose, and Classical Gases

Seperti yang ditunjukkan oleh Pathria [8, hal. 134], hasil utama untuk gas Fermi, Bose, dan klasik ideal dapat diringkas dengan mudah sebagai berikut. Seseorang menciptakan parameter a yang mengambil nilai $a = 1$ untuk gas Fermi, $a = -1$ untuk gas Bose, dan $a = 0$ untuk gas klasik. Kemudian fungsi distribusi

$$f(\epsilon; a) := \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\beta\epsilon) + a} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + a} \quad (21.108)$$

mencakup ketiga hasil. Ketiga fungsi distribusi diplot sebagai fungsi dari $\beta(\epsilon - \mu)$ pada Gambar 21–2. Formula konsolidasi

$$\ln Z = \frac{1}{a} \sum_{\epsilon} \ln \{1 + a \lambda \exp(-\beta\epsilon)\} = \frac{1}{a} \sum_{\epsilon} \ln \{1 + a \exp[\beta(\mu - \epsilon)]\} \quad (21.109)$$



GAMBAR 21–2 Plot fungsi distribusi untuk gas Fermi, klasik, dan Bose ideal sebagai fungsi dari $\beta(\epsilon - \mu)$. Perhatikan bahwa ketiga distribusi bergabung untuk nilai besar $\beta(\epsilon - \mu)$ yang sama dengan batas $\lambda \rightarrow 1$.

dapat ditulis untuk fungsi $q = \ln Z$. Untuk $a = \pm 1$ kita mendapatkan Persamaan. (21.104) tetapi untuk $a \rightarrow 0$ batas formalnya adalah

$$\ln Z = \sum_{\varepsilon} \lambda \exp(-\beta \varepsilon) = \lambda z, \quad (21.110)$$

di mana z adalah fungsi partisi kanonik untuk satu partikel, sesuai dengan Persamaan. (21.105). Perhatikan bahwa kita membutuhkan λ berada di limit klasik. Mengikuti Pathria [8, hal. 137], kita dapat menggunakan rumus gabungan ini untuk mendapatkan persamaan umum yang menarik untuk tekanan salah satu gas ini. Dari Persamaan. (21.38) kita memiliki

$$p = \frac{1}{\beta V} q = \frac{1}{\beta V} \frac{1}{a} \sum_{\varepsilon} \ln [1 + a \lambda \exp(-\beta \varepsilon)]. \quad (21.111)$$

Untuk sistem dengan volume yang sangat besar, tingkat energinya bersifat kuasi kontinu dan kita dapat melakukannya ganti penjumlahan dengan integrasi di atas k menurut Persamaan. (19.55), meskipun kita harus tambahkan faktor degenerasi spin $g_0 = 2s + 1$. Jadi kita dapatkan

$$p = \frac{g_0}{\beta (2\pi)^3} \frac{1}{a} \int_0^{\infty} \ln [1 + a \lambda e^{-\beta \varepsilon(k)}] 4\pi k^2 dk. \quad (21.112)$$

Kami menulis $k^2 = (d/dk) k^3 / 3$ dan mengintegrasikan dengan bagian-bagian untuk mendapatkan

$$p = \frac{g_0}{2a\beta\pi^2} \left\{ \ln [1 + a \lambda e^{-\beta \varepsilon(k)}] \frac{k^3}{3} \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{k^3}{3} \frac{d}{dk} \ln [1 + a \lambda e^{-\beta \varepsilon(k)}] dk \right\}. \quad (21.113)$$

Bagian terintegrasi lenyap dan kita ditinggalkan

$$p = \frac{g_0}{6\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon(k)}}{[1 + a \lambda e^{-\beta \varepsilon(k)}]} k \frac{d\varepsilon(k)}{dk} k^2 dk = \frac{g_0}{6\pi^2} \int_0^{\infty} f(\varepsilon; a) k \frac{d\varepsilon(k)}{dk} k^2 dk. \quad (21.114)$$

Demikian pula dari Persamaan. (21.30) kita punya

$$\langle \mathcal{N} \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{1}{a} \sum_{\varepsilon} \ln [1 + a \lambda \exp(-\beta \varepsilon)] = \frac{g_0 V}{2\pi^2} \int_0^{\infty} f(\varepsilon; a) k^2 dk. \quad (21.115)$$

Kemudian Persamaan. (21.114) dan (21.115) dapat digabungkan untuk memberi

$$p = \frac{\langle \mathcal{N} \rangle}{3V} \left\langle k \frac{d\varepsilon(k)}{dk} \right\rangle, \quad (21.116)$$

Dimana

$$\left\langle k \frac{d\varepsilon(k)}{dk} \right\rangle \equiv \frac{\int_0^{\infty} f(\varepsilon; a) [k d\varepsilon(k)/dk] k^2 dk}{\int_0^{\infty} f(\varepsilon; a) k^2 dk} \quad (21.117)$$

adalah nilai rata-rata $k d\varepsilon(k)/dk$. Dalam kasus sederhana dimana $\varepsilon(k) \propto k^s$, dimana s adalah konstanta, kami memiliki $k d\varepsilon(k)/dk = s \varepsilon(k)$ yang menghasilkan

$$p = \frac{\langle \mathcal{N} \rangle}{3V} s \langle \varepsilon(k) \rangle = \frac{s}{3} u, \quad (21.118)$$

dengan $u = U/V$ adalah rapatan energinya. Untuk partikel nonrelativistik dalam kotak, $s = 2$ dan we memiliki hasil $p = 2u/3$. Hasil ini familiar untuk gas ideal klasik (lihat Persamaan (19.78)), untuk yang $\varepsilon = (3/2) kBT$ dan $p = NkBT/V$, tetapi kita melihat bahwa hal ini juga berlaku untuk Fermi ideal gas dan gas Bose yang ideal. Untuk sebuah partikel dalam sebuah kotak dengan batas relativistik ekstrim, $s = 1$ dan kami memiliki hasil $p = u/3$.

21.2.6 Orbital Populations for Ideal Gases

Kita bisa menerapkan Persamaan. (21.30) untuk N dan Persamaan. (21,50) untuk (N) 2 untuk kasus Fermi ideal atau gas Bose, yang faktor fungsi partisi besarnya, seperti yang umumnya direpresentasikan oleh

$$\left(\frac{\partial Z_1(\varepsilon)}{\partial \mu} \right)_{V, \beta, \varepsilon} = - \left(\frac{\partial Z_1(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{V, \beta, \mu}. \quad (21.119)$$

Jadi

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \sum_{\varepsilon} \frac{\partial \ln Z_1(\varepsilon)}{\partial \mu} = - \frac{1}{\beta} \sum_{\varepsilon} \frac{\partial q_{\varepsilon}}{\partial \varepsilon} = \sum_{\varepsilon} \langle n_{\varepsilon} \rangle, \quad (21.120)$$

dimana $q_{\varepsilon} = \ln Z_1(\varepsilon)$ dan

$$\langle n_{\varepsilon} \rangle := - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial q_{\varepsilon}}{\partial \varepsilon} \right)_{V, \beta, \mu}. \quad (21.121)$$

Demikian pula,

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta^2} \sum_{\varepsilon} \frac{\partial^2 \ln Z_1(\varepsilon)}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta^2} \sum_{\varepsilon} \frac{\partial^2 q_{\varepsilon}}{\partial \varepsilon^2} = \sum_{\varepsilon} \langle (\Delta n_{\varepsilon})^2 \rangle, \quad (21.122)$$

Dimana

$$\langle (\Delta n_{\varepsilon})^2 \rangle := - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle n_{\varepsilon} \rangle}{\partial \varepsilon} \right)_{V, \beta, \mu}. \quad (21.123)$$

Jadi jumlah rata-rata partikel dan variansinya adalah aditif di atas orbital yang diberi label oleh ε . Menurut Persamaan. (21.104), kami memiliki secara eksplisit

$$\langle n_{\varepsilon} \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] \pm 1} \quad (21.124)$$

Dan

$$\frac{\langle (\Delta n_{\varepsilon})^2 \rangle}{\langle n_{\varepsilon} \rangle^2} = \exp[\beta(\varepsilon - \mu)] = \frac{1}{\langle n_{\varepsilon} \rangle} \mp 1. \quad (21.125)$$

Untuk gas ideal klasik, kita mendapatkan $n_{\varepsilon} \ll 1$ sehingga ∓ 1 dalam Persamaan. (21.125) dapat diabaikan.

Ini disebut fluktuasi normal. Untuk fermion, hasilnya $1 / n_{\varepsilon} - 1$ yang mendekati menghilang untuk suhu yang cukup rendah sehingga $k_B T \gg \mu - \varepsilon > 0$, dalam hal ini $n_{\varepsilon} \approx 1$. Fluktuasi seperti itu disebut infranormal atau subnormal. Untuk boson, hasilnya $1 / n_{\varepsilon} + 1$ yang di atas normal atau di luar normal.

Untuk gas ideal klasik, populasinya mengikuti distribusi Poisson. Ini bisa jadi dilihat dengan kembali ke Persamaan. (21.105) dari mana kita memperoleh

$$Z = \exp \langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\langle N \rangle^N}{N!}. \quad (21.126)$$

Karena N sebanding dengan λ , probabilitas tepat N , untuk seluruh ensemble, adalah Ujung n jumlah ini dibagi dengan Z , yaitu

$$P_N = \frac{\langle N \rangle^N}{N!} \exp(-\langle N \rangle), \quad (21.127)$$

yang merupakan distribusi Poisson. Dari Persamaan. (21.110)

$$\ln Z_1(\varepsilon) = \lambda \exp(-\beta \varepsilon) = \langle n_{\varepsilon} \rangle \quad (21.128)$$

menurut Persamaan. (21.124). Karena itu,

$$Z_1(\varepsilon) = e^{\langle n_\varepsilon \rangle} = \sum_{n_\varepsilon} \frac{\langle n_\varepsilon \rangle^{n_\varepsilon}}{n_\varepsilon!}. \quad (21.129)$$

Oleh karena itu, probabilitas penempatan orbital ε adalah

$$p_{n_\varepsilon} = \frac{\langle n_\varepsilon \rangle^{n_\varepsilon}}{n_\varepsilon!} \exp(-\langle n_\varepsilon \rangle), \quad (21.130)$$

yang juga merupakan distribusi Poisson.

Contoh Soal 21.6. Bandingkan probabilitas okupasi orbital untuk fermion, boson, dan partikel klasik dan membahas batas di mana mereka pada dasarnya menjadi sama.

Solusi 21.6. Untuk mempermudah, kita mendefinisikan $\gamma = \lambda \exp(-\beta\varepsilon)$. Untuk fermion hanya ada dua probabilitas, $p_0 = 1 / (1 + \gamma)$ dan $p_1 = \gamma / (1 + \gamma)$. Untuk boson, satu memiliki $p_n = \gamma^n / (1 - \gamma)$. Untuk klasik partikel $p_n = \gamma^n \exp(-\gamma) / n!$. Hasil untuk partikel klasik hanya berlaku untuk $\gamma \ll 1$. Karena batasnya, ketiga distribusi menjadi kira-kira $p_0 = 1 - \gamma$, $p_1 = \gamma$, dan $p_n = 0$, $n \geq 2$. Jadi, jika kondisi untuk gas klasik valid, pada dasarnya tidak ada hunian ganda orbital, yang menjelaskan mengapa faktor koreksi Gibbs dari $N!$ mengarah ke partisi yang benar fungsi.

21.3 Classical Ideal Gas with Internal Structure

Dalam Bagian 21.2.4 dan 21.2.5, kami memperlakukan gas ideal tanpa struktur internal, kecuali untuk spin, yang diperlukan untuk membedakan antara gas Fermi dan Bose dan yang menyebabkannya faktor degenerasi $2s + 1$. Pada bagian ini, kami menunjukkan bagaimana memperlakukan gas yang partikel adalah atom atau molekul yang memiliki struktur internal, tidak hanya karena spin inti tetapi juga karena struktur elektronik dan molekul.

Kami kembali ke Persamaan. (21.105) dan memperluas notasinya sehingga $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_t + \varepsilon_i$, dimana ε_t adalah energi karena translasi dan ε_i karena struktur internal, termasuk spin nuklir dan struktur elektronik dan molekul. Kami berasumsi bahwa energi ini dapat dipisahkan, yang Artinya derajat kebebasan internal tidak terpengaruh oleh terjemahan dan sebaliknya. Demikian kami dapatkan

$$\ln Z = \sum_{t,i} \exp[\beta(\mu - \varepsilon_t - \varepsilon_i)] = \lambda z_{\text{int}} z_t = \langle \mathcal{N} \rangle, \quad (21.131)$$

dimana fungsi partisi translasi berada

$$z_t = \sum_t \exp(-\beta\varepsilon_t) = V n_Q \quad (21.132)$$

dan fungsi partisi internal Jadi Persamaan. (21.107) hold with z diganti dengan z_{int} , menghasilkan

$$Z = \frac{(z_{\text{int}} z_t)^{\mathcal{N}}}{\mathcal{N}!}. \quad (21.134)$$

Energi bebas Helmholtz yang sesuai adalah

$$F = -\mathcal{N} k_B T [\ln(V n_Q / \mathcal{N}) + 1] - \mathcal{N} k_B T \ln z_{\text{int}}. \quad (21.135)$$

Kami melihat bahwa efek struktur internal adalah aditif. Jika z_{int} hanya jatuh tempo untuk memutar degenerasi, kami memiliki $z_{\text{int}} = 2s + 1$ dan kami dapat memulihkan Persamaan. (21.101) dengan mengambil $\partial / \partial \mathcal{N}$ dari Persamaan. (21.135).

Untuk gas molekul atau atom yang memiliki struktur, biasanya diasumsikan bahwa elektronik, derajat kebebasan getaran, rotasi, dan nuklir dipisahkan dari masing-masing lain. Ini sebagian didasarkan pada perkiraan Born-Oppenheimer, yang seharusnya tahan karena nukleon bersifat korosif dan bergerak lebih lambat daripada elektron. Karena itu, faktor fungsi partisi internal yang akan diberikan

$$z_{\text{int}} = z_{\text{elec}} z_{\text{vib}} z_{\text{nuc}} z_{\text{rot}} \quad (21.136)$$

Jadi kita punya

$$\ln z_{\text{int}} = \ln z_{\text{elec}} + \ln z_{\text{vib}} + \ln z_{\text{nuc}} + \ln z_{\text{rot}}. \quad (21.137)$$

Dengan kata lain, kontribusi derajat kebebasan internal bersifat aditif. dalam kasus molekul homonuklir (misalnya, H₂ yang akan kita tangani nanti) penting untuk dilakukan menghubungkan fungsi partisi nuklir dan rotasi sedemikian rupa sehingga produk $z_{\text{nuc}} z_{\text{rot}}$ adalah diganti dengan $z_{\text{nuc}} - \text{rot}$ yang didasarkan pada fungsi gelombang antisimetris untuk fermion dan yang simetris untuk boson.

21.3.1 Monatomic Gas

Untuk gas monatomik, kita hanya perlu berurusan dengan partisi nuklir dan elektronik fungsi. Untuk menghindari ambiguitas, kami memilih nol energi menjadi nuklir dan keadaan dasar elektronik, serta energi translasi nol.

Struktur hyperfine akibat spin nuklir memiliki splitting energi yang sangat kecil dibandingkan dengan kBT dalam banyak kasus yang menarik, jadi $z_{\text{nuc}} = 2I + 1$, di mana I adalah spin inti. Tidak ada kontribusi pada energi dan kapasitas panas, tetapi entropinya berubah by $Nk_B \ln(2I + 1)$. Energi bebas dan potensial kimia diubah oleh $-Nk_B T \ln(2I + 1)$ dan $-k_B T \ln(2I + 1)$, masing-masing.

Nilai z_{elec} karena struktur elektroniknya bergantung pada orbital elektronik momentum sudut L dan momentum sudut spin elektronik S . Jika $L = S = 0$, status adalah nondegenerasi dan $z_{\text{elec}} = 1$. Jika $L = 0$ tetapi $S = 0$, yang khas dari atom alkali seperti Na, K, dan Rb, tidak ada struktur halus dan kami memiliki $z_{\text{elec}} = 2S + 1$ karena spin elektronik kemerosotan. Dalam kasus umum, $L = 0$ dan $S = 0$, kita punya

$$z_{\text{elect}} = \sum_{\epsilon_{\text{elect}}} \exp(-\beta \epsilon_{\text{elect}}), \quad (21.138)$$

di mana jumlahnya di atas semua keadaan elektronik, memiliki energi ϵ_{elect} . Biasanya hanya di tanah keadaan degenerasi g_{0e} dan keadaan tereksitasi pertama dari degenerasi g_{1e} dan energi e adalah penting karena negara bagian lainnya memiliki energi yang begitu tinggi sehingga praktiskosong. Oleh karena itu seringkali cukup untuk dikonsumsi

$$z_{\text{elect}} = g_{0e} + g_{1e} \exp(-\beta \Delta_e). \quad (21.139)$$

Hal ini menyebabkan kontribusi pada energi dan kapasitas panas bentuk

$$U_{\text{elect}} = N \Delta_e \frac{g_{1e} \exp(-\beta \Delta_e)}{g_{0e} + g_{1e} \exp(-\beta \Delta_e)} \quad (21.140)$$

Dan

$$C_{\text{elect}} = N k_B (\beta \Delta_e)^2 \frac{g_{0e} g_{1e} \exp(-\beta \Delta_e)}{[g_{0e} + g_{1e} \exp(-\beta \Delta_e)]^2}. \quad (21.141)$$

Untuk referensi di masa mendatang, seluruh fungsi partisi internal diberikan kira-kira oleh

$$z_{\text{int}} = z_{\text{elect}} z_{\text{nuc}} = [g_{0e} + g_{1e} \exp(-\beta \Delta_e)] (2I + 1). \quad (21.144)$$

21.3.2 Diatomic Molecular Gas

Untuk molekul diatomik, kita menganggap nol energi sebagai inti di tanahnya keadaan dan atom berada dalam keadaan dasar elektronik mereka untuk benar-benar terdisosiasi molekul, yaitu pemisahan atom yang tak terhingga. Molekul diatomik homonuklir adalah tidak dapat dibedakan jika diputar 180° tentang pusat massanya, sehingga bertukar identik partikel. Oleh karena itu, fungsi partisi nuklir dan rotasinya harus dikorelasikan untuk memenuhi persyaratan statistik kuantum. Tidak ada persyaratan seperti itu untuk heteronuklir molekul karena inti mereka dapat dibedakan. Oleh karena itu, pertama kita perlakukan yang lebih sederhana kasus molekul heteronuklir dan kemudian memperlakukan molekul homonuklir.

Molekul Heteronuklir

Untuk molekul diatomik heteronuklir AB, terdiri dari atom A dan B, inti tetap ada di negara asalnya sehingga fungsi partisi inti $z_{\text{nuc}} = (2I_A + 1)(2I_B + 1)$ saja menyumbang kemerosotan. Struktur elektronik yang relevan sekarang adalah struktur molekulnya. Ini biasanya dijelaskan dalam hal potensi yang sangat menjijikkan (positif tak terbatas) pada jarak pendek pemisahan, menjadi negatif mencapai dasar sumur potensial di energi negatif

$\epsilon_{0m} = -D$, dan kemudian naik ke nol pada pemisahan tak terhingga. Biasanya yang perlu dipertimbangkan hanya keadaan dasar elektronik dan keadaan tereksitasi pertama, yang memiliki energi ϵ_{1m} , karena pendudukan keadaan elektronik molekuler yang lebih tinggi akan menyebabkan disosiasi. Karena itu, fungsi partisi elektronik dari molekul dapat direpresentasikan oleh

$$z_{\text{elect}} = \exp(\beta D)[g_{0m} + g_{1m} \exp(-\beta \Delta_m)], \tag{21.145}$$

dimana $m = \epsilon_{1m} - \epsilon_{0m}$ adalah pemisahan antara keadaan elektronik tereksitasi pertama dan keadaan elektron tereksitasi pertama keadaan dasar elektronik, dan g_{0m} dan g_{1m} adalah degenerasi masing-masing. Ekspresi ini menyerupai Persamaan. (21.139) untuk gas atomik kecuali untuk prefaktor $\exp(\beta D)$ yang muncul karena kedalaman potensi sumur. Sejak

$$\ln z_{\text{elect}} = \beta D + \ln[g_{0m} + g_{1m} \exp(-\beta \Delta_m)], \tag{21.146}$$

satu-satunya kontribusi faktor $\exp(\beta D)$ adalah menambahkan energi $-D$ per molekul. Itu istilah yang tersisa di Persamaan. (21.146) memberikan kontribusi yang sama persis dengan yang dibuat oleh z_{pilih} untuk casing monatomik.

Efek baru, bagaimanapun, datang dari getaran tentang pemisahan kesetimbangan atom, menimbulkan keadaan kuantum yang dapat didekati oleh yang harmonis osilator dengan tingkat energi non-degenerasi $(1/2 + n)\hbar\omega_0$, di mana n adalah nol atau positif integer dan ω_0 adalah frekuensi sudut getaran. Fungsi partisi adalah

$$z_{\text{vib}} = \exp(-\Theta_v/2T) \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v/T)}, \tag{21.147}$$

dengan $v = \hbar\omega_0 / k_B$ adalah suhu karakteristik. Kontribusi energi total adalah karena itu

$$U_{\text{vib}} = \mathcal{N} k_B \Theta_v / 2 + \mathcal{N} \frac{k_B \Theta_v}{\exp(\Theta_v/T) - 1}. \tag{21.148}$$

Di sini sekali lagi, prefactor $\exp(-v / 2T)$ dalam fungsi partisi hanya menambahkan sebuah konstanta energi $k_B v / 2 = \hbar\omega_0 / 2$ per molekul. Pergeseran kumulatif energi per molekul dari keadaan

terdisosiasi, yang diambil sebagai energi nol, oleh karena itu $(D - \hbar\omega_0 / 2)$. Nilai terukur tipikal adalah $D - \hbar\omega_0 / 2 \approx 1$ hingga 10 eV per molekul. Panas yang sesuai kapasitas diberikan oleh Persamaan. (18.54) yang kami tulis ulang di

$$C_{\text{vib}} = \mathcal{N}k_B \frac{(\Theta_v/T)^2 \exp(\Theta_v/T)}{[\exp(\Theta_v/T) - 1]^2}. \tag{21.149}$$

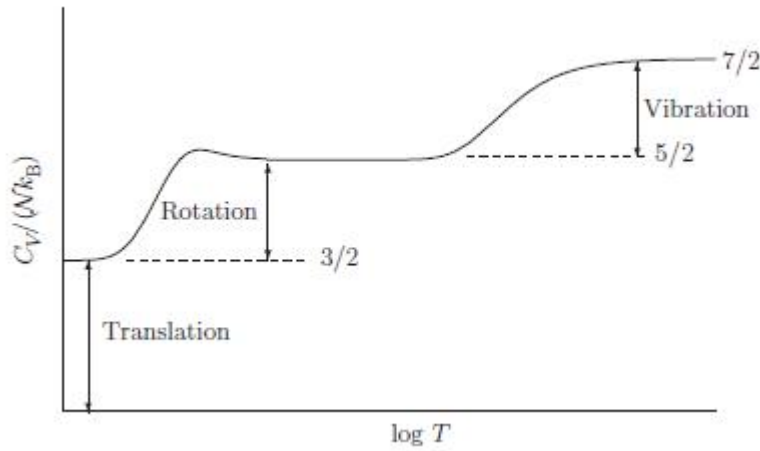
Gambar 18–8 menggambarkan grafik kapasitas panas versus suhu. Nilai tipikal dari suhu getaran karakteristik ini adalah $v = 1000$ hingga 4000 K, yang sesuai dengan energi sekitar 0,1-0,3 eV. Untuk $T \ll v$, yang tipikal, kami memiliki $C_{\text{vib}} \approx 0$ dan mode getaran dikatakan "dibekukan". Untuk suhu tinggi, $C_{\text{vib}} \approx \mathcal{N}k_B$ dan panas kapasitas akan meningkat dalam jumlah yang konstan. Namun, molekulnya mungkin akan melakukannya berpisah sebelum seseorang mengamati kapasitas panas maksimum karena getaran. Yang paling menarik adalah derajat kebebasan rotasi, yang akan kita tangani atom sebagai partikel titik. Secara klasik, kita dapat menganggap derajat kebebasan seperti rotasi a molekul diatomik kaku tentang sumbu tegak lurus dengan garis yang menghubungkan atom dan melewati pusat massa molekul. Ada dua derajat kebebasan rotasi ini karena kita harus mempertimbangkan rotasi sekitar dua sumbu tegak lurus, masing-masing juga tegak lurus dengan sumbu yang memisahkan atom. Tingkat energi kuantum adalah

$$\epsilon_{\text{rot}}(j) = j(j + 1)\epsilon_0, \tag{21.150}$$

dengan $\epsilon_0 = \hbar^2 / (2I)$ dan momen inersia $I = 20 \, m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ untuk atom massa m_1 dan m_2 dipisahkan oleh jarak 0 . Setiap tingkat energi memiliki degenerasi $2j + 1$. Masalah ini diperlakukan dalam Bagian 18.4 dan kapasitas panas yang sesuai digambarkan pada Gambar 18–12. Kami mendefinisikan $r = \epsilon_0 / k_B = \hbar^2 / (2Ik_B)$. Untuk $T \ll r$, $C_{\text{rot}} \approx 0$ dan rotasi lakukan tidak berkontribusi, sedangkan untuk $T \gg r$, $C_{\text{rot}} \approx \mathcal{N}k_B$ dan rotasi berkontribusi $(1/2) \, k_B$ per molekul untuk masing-masing dua derajat kebebasan rotasinya, konsisten dengan ekuipartisi. Untuk kebanyakan molekul diatomik, r hanya beberapa derajat Kelvin [61, hal. 92], jadi rotasinya mode bersemangat penuh dan total kapasitas panas karena rotasi

$$C_{\text{rot}} = \mathcal{N}k_B, \quad \text{diatomic molecules, } T \gg \Theta_r. \tag{21.151}$$

Karena biasanya $r \ll v$, kapasitas kalor pada volume konstan untuk gas ideal klasik tersusun dari molekul diatomik yang bervariasi dengan temperatur sebagai berikut: Untuk temperatur cukup tinggi untuk diperlakukan sebagai gas klasik, kapasitas kalor memiliki nilai translasi $(3/2) \, \mathcal{N}k_B$, naik setelah sedikit overshoot hingga $(5/2) \, \mathcal{N}k_B$ pada suhu di atas r , dan akhirnya naik menjadi $(7/2) \, \mathcal{N}k_B$ untuk suhu di atas v . Perilaku ini digambarkan pada Gambar 21–3 dalam kondisi di mana semua kisaran suhu dapat diakses. Secara praktis kisaran suhu, bagaimanapun, satu mungkin hanya mengamati nilai $(5/2) \, \mathcal{N}k_B$.



GAMBAR 21–3 Sketsa C_V kapasitas panas dalam satuan Nk_B molekul diatomik sebagai fungsi dari $\log T$. tingkat pertama pada $3/2$ pada suhu rendah $T < r$ dihasilkan dari derajat kebebasan translasi. Tingkat kedua di $5/2$ pada suhu menengah $r < T < v$ hasil dari translasi plus rotasi. Level terakhir di $7/2$ paling tinggi suhu $v < T$ hasil dari translasi, rotasi, dan getaran. Karena r biasanya beberapa derajat K dan v biasanya beberapa ribu derajat K, hanya nilai tengah $5/2$ yang biasanya diamati. Gambar sederhana ini menghilangkan koreksi karena derajat kebebasan elektronik, yang bentuknya mirip dengan gas monatomik, Persamaan. (21.142).

Untuk perawatan molekul diatomik heteronuklir yang sangat baik dan lebih rinci, termasuk data untuk sejumlah molekul aktual, lihat McQuerrrie [54, hal. 9

Molekul Homonuklir Situasi molekul homonuklir, seperti hidrogen H_2 atau deuterium D_2 lebih rumit karena statistik kuantum untuk fermion dan boson ikut bermain dan membutuhkan korelasi z_{nuc} dan z_{rot} untuk menghasilkan hasil bersih $z_{nuc-rot}$ yang sesuai fungsi gelombang yang memiliki simetri yang benar di bawah pertukaran inti. Dalam hal inti adalah fermion, sedangkan untuk H_2 berlaku prinsip pengecualian Pauli sehingga gelombang total fungsi harus antisimetris di bawah pertukaran inti. Ini membutuhkan setiap jaring keadaan spin dari inti gabungan yang akan dipasangkan dengan keadaan rotasi yang benar simetri. Untuk H_2 , setiap inti memiliki spin $1/2$ sehingga keadaan spin inti gabungan memiliki spin komponen $|1\rangle$, $|0\rangle$, dan $|-1\rangle$. Status yang sesuai dengan $|1\rangle$ dan $|-1\rangle$ berasal $|1/2, 1/2\rangle$ dan $|-1/2, -1/2\rangle$ dan simetris. Dari negara bagian yang sesuai dengan $|0\rangle$, satu adalah $(|1/2, -1/2\rangle + |-1/2, 1/2\rangle) / \sqrt{2}$ dan simetris; yang lainnya adalah $(|1/2, -1/2\rangle - |-1/2, 1/2\rangle) / \sqrt{2}$ dan antisimetris. Keadaan rotasi simetris dan antisimetris menurut apakah j genap atau ganjil. Jadi kita harus memasangkan tiga status spin simetris dengan ganjil- j keadaan rotasi dan satu keadaan spin antisimetris dengan keadaan rotasi j genap. Ini fungsi partisi rotasi adalah]

$$z_{rot}(\text{even}) := \sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1) \exp[-\beta j(j+1)\epsilon_0] \tag{21.152}$$

Dan

$$z_{rot}(\text{odd}) := \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1) \exp[-\beta j(j+1)\epsilon_0]. \tag{21.153}$$

Untuk H_2 , fungsi partisi gabungan akan menjadi

$$z_{nuc-rot}(\text{hydrogen}) = 3z_{rot}(\text{odd}) + z_{rot}(\text{even}). \tag{21.154}$$

Jika setiap inti memiliki spin I , maka $(I+1)(2I+1)$ dari keadaan spin gabungan memiliki genap simetri dan $I(2I+1)$ memiliki simetri ganjil di bawah pertukaran inti

Jadi secara lebih umum,

$$z_{nuc-rot}(\text{fermions}) = (I+1)(2I+1)z_{rot}(\text{odd}) + I(2I+1)z_{rot}(\text{even}). \tag{21.155}$$

Untuk kasus boson, fungsi gelombang total harus simetris dalam pertukaran dari atom. Deuterium adalah boson dengan spin 1; dari keadaan putaran gabungan, enam adalah simetris dan tiga antisimetris. Jadi

$$z_{\text{nuc-rot}}(\text{deuterium}) = 6z_{\text{rot}}(\text{even}) + 3z_{\text{rot}}(\text{odd}). \quad (21.156)$$

Secara lebih umum,

$$z_{\text{nuc-rot}}(\text{bosons}) = (I + 1)(2I + 1)z_{\text{rot}}(\text{even}) + I(2I + 1)z_{\text{rot}}(\text{odd}). \quad (21.157)$$

Pada suhu tinggi, $z_{\text{rot}} = T / r$ dan $z_{\text{rot}}(\text{ganjil}) = z_{\text{rot}}(\text{genap}) = T / (2r)$. Jadi di tempat tinggi suhu yang kita miliki

$$z_{\text{nuc-rot}}(\text{fermions}) = z_{\text{nuc-rot}}(\text{bosons}) \approx (2I + 1)^2 T / (2\Theta_r). \quad (21.158)$$

Oleh karena itu, pada suhu tinggi, perbedaan hanya dibandingkan dengan heteronuklir case adalah pembagian dengan faktor $\sigma^2 = 2$, yang dikenal sebagai bilangan simetri, yang mempengaruhi entropi tetapi bukan kapasitas panas. Namun, pada suhu yang lebih rendah, hasil fermion dan boson akan berbeda dari satu sama lain karena perbedaan bobot di Persamaan. (21.155) dan (21.157). Untuk hidrogen, permolekul energi internal karena rotasi akan

$$u_{\text{nuc-rot}} = - \frac{\partial \ln z_{\text{nuc-rot}}(\text{hydrogen})}{\partial \beta} = \frac{3z_{\text{rot}}(\text{odd})u_{\text{rot}}(\text{odd}) + z_{\text{rot}}(\text{even})u_{\text{rot}}(\text{even})}{3z_{\text{rot}}(\text{odd}) + z_{\text{rot}}(\text{even})}, \quad (21.159)$$

Dimana

$$u_{\text{rot}}(\text{odd}) = -\partial \ln z_{\text{rot}}(\text{odd}) / \partial \beta; \quad u_{\text{rot}}(\text{even}) = -\partial z_{\text{rot}}(\text{even}) / \partial \beta. \quad (21.160)$$

Kapasitas panas per molekul hidrogen kemudian menjadi

$$c_{\text{nuc-rot}} = \frac{\partial u_{\text{nuc-rot}}}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial u_{\text{nuc-rot}}}{\partial \beta}. \quad (21.161)$$

Ekspresi serupa untuk $u_{\text{nuc-rot}}$ dan $c_{\text{nuc-rot}}$ tetapi berdasarkan Persamaan. (21.156) akan berkaitan dengan deuterium. Ironisnya, ternyata kapasitas kalor yang diberikan oleh Persamaan. (21.161) tidak memimpin untuk menyetujui percobaan pada kapasitas panas hidrogen. Situasi untuk deuterium serupa. Hal ini tampaknya disebabkan oleh fakta bahwasampel disiapkan di dalam ruangan suhu yang jauh di atas r dan mereka tidak kembali seimbang selama berikutnya percobaan pada suhu rendah [62].

Pada suhu tinggi, $z_{\text{rot}}(\text{ganjil}) \approx z_{\text{rot}}(\text{genap})$, jadi kontribusi untuk $z_{\text{nuc-rot}}$ (hidrogen) berasal 3/4 dari molekul dengan rotasi ganjil menyatakan dan 1/4 dari molekul dalam keadaan rotasi genap. Tetapi pada suhu rendah, $z_{\text{rot}}(\text{ganjil}) / z_{\text{rot}}(\text{genap}) \approx 3 \exp(-2r / T)$, jadi $z_{\text{nuc-rot}}$ (hidrogen) muncul hampir seluruhnya dari molekul dalam keadaan rotasi genap. Molekul-molekul ini harus memiliki keadaan spin antisimetris. Jadi, ketika hidrogen didinginkan dari suhu tinggi ke rendah, kesetimbangan akan membutuhkan 3/4 dari semua molekul untuk mengubah keadaan spinnya dari simetris untuk antisimetris. Perubahan seperti itu membutuhkan molekul untuk bertabrakan di dindingwadah [61, p. 97] dan merupakan proses yang sangat lambat. Akibatnya, gas tersebut berperilaku seperti kesetimbangan campuran di mana proporsi keadaan rotasinya sama dengan pada suhu tinggi. Energi internal yang diamati per molekul hidrogen karena rotasi akan kemudian jadilah

$$u_{\text{nuc-rot}}^{\text{neq}}(\text{hydrogen}) = (3/4)u_{\text{rot}}(\text{odd}) + (1/4)u_{\text{rot}}(\text{even}). \quad (21.162)$$

Kapasitas panas yang sesuai akan

$$c_{\text{nuc-rot}}^{\text{neq}}(\text{hydrogen}) = (3/4)c_{\text{rot}}(\text{odd}) + (1/4)c_{\text{rot}}(\text{even}), \quad (21.163)$$

Dimana

$$c_{\text{rot}}(\text{odd}) = -k_B \beta^2 \partial u_{\text{rot}}(\text{odd}) / \partial \beta; \quad c_{\text{rot}}(\text{even}) = -k_B \beta^2 \partial z_{\text{rot}}(\text{even}) / \partial \beta. \tag{21.164}$$

Untuk deuterium kami ingin

$$c_{\text{nuc-rot}}^{\text{neq}}(\text{deuterium}) = (2/3)c_{\text{rot}}(\text{even}) + (1/3)c_{\text{rot}}(\text{odd}). \tag{21.165}$$

Nilai ketiadaan ini sesuai dengan eksperimen.

21.3.3 Polyatomic Molecular Gas

Poliatomik memiliki banyak variasi. Setiap atom memiliki spin nuklir dan molekulnya memiliki struktur elektronik. Sebuah molekul yang terdiri dari n atom memiliki 3n - 5 derajat kebebasan vibrasi jika merupakan molekul linier (seperti CO2) dan vibrasi 3n - 6 derajat kebebasan jika itu bukan molekul linier (seperti CH4 yang memiliki C di pusat a tetrahedron beraturan dengan atom H di setiap sudut) .11 Derajat kebebasan getaran terkadang dapat menjadi rumit (mis., mode torsi) tetapi sering kali dapat diperlakukan seperti biasa mode getaran, yang masing-masing mengarah pada kontribusi pada energi dan kapasitas panas dari bentuk yang diberikan oleh Persamaan. (21.148) dan (21.149). Secara umum, seseorang masih memiliki T v untuk semua mode getaran ini; Mereka membuat kontribusi kecil tetapi harus diperhitungkan untuk menjelaskan diukur secara eksperimental kapasitas panas Seseorang mungkin juga harus memperhitungkan beberapa keadaan elektronik molekul. Tetapi kontribusi utama dari struktur internal terhadap kapasitas panas biasanya datang dari mode rotasi. Untuk molekul poliatomik linier, mode rotasinya bisa diperlakukan dengan cara yang mirip dengan molekul diatomik. Untuk molekul poliatomik yang bukan linier, biasanya ada penyederhanaan yang cukup karena tiga momen utama inersia (lihat Lampiran F), Ii, molekul poliatomik biasanya cukup besar kuantum energi ei: = ħ² / (2Ii) lebih kecil dibandingkan dengan kBT. Karena itu kami dapat mengevaluasi fungsi partisi dalam batas klasik, seperti pada Bagian 20.7. Ini menghasilkan partisi fungsi bentuk (lihat Persamaan (20.116))

$$z_{\text{rot}} = \pi^{1/2} \left(\frac{2I_1 k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2I_2 k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2I_3 k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2}. \tag{21.166}$$

Yang perlu kita ketahui hanyalah bahwa zrot ∝ β^{-3/2} yang mengarah langsung ke

$$c_{\text{rot}} = -k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln z_{\text{rot}}}{\partial \beta^2} = \frac{3}{2} k_B \tag{21.167}$$

Koefisien λ_{NA} A λ_{NB} Oleh karena itu B adalah fungsi partisi kanonik untuk NA partikel A dan NB partikel B, yaitu

$$Z = \frac{z_A^{N_A} z_B^{N_B}}{N_A! N_B!}. \tag{21.175}$$

21.5 Pressure Ensemble Ansambel

Tekanan dapat diperoleh dengan menggunakan prosedur yang sama seperti yang digunakan untuk menurunkan GCE. Ini berlaku untuk sistem minat I dengan jumlah partikel N tertentu yang ditahan di suhu konstan T dan tekanan konstan p. Jadi, volume V sistem saya bisa berbeda. Hal ini dilakukan dengan menghubungkan I dengan reservoir termal dan tekanan R. Sistem total yang terdiri dari I dan R diasumsikan terisolasi dan memiliki energi tetap ET dan VT volume tetap. Keadaan kuantum I memiliki energi Ers ≡ Er (Vs, N). Tidak yang mengejutkan, ansambel tekanan akan dikaitkan dengan fungsi termodinamika G, energi bebas Gibbs. Karena N tetap, kami menekannya dalam argumen

fungsi di bawah. Jika sistem yang diinginkan memiliki volume tertentu dan dalam keadaan kuantum tertentu, fungsi multiplisitasnya akan menjadi $(E_{rs}, V_s) = 1$, sehingga probabilitas status tersebut adalah diberikan oleh

$$P_{rs} = \frac{\Omega_R(E_T - \mathcal{E}_{rs}, V_T - V_s)}{\Omega_T(E_T, V_T)} = \frac{\exp[S_R(E_T - \mathcal{E}_{rs}, V_T - V_s)/k_B]}{\exp[S_T(E_T, V_T)/k_B]}, \tag{21.176}$$

yang harus dibandingkan dengan Persamaan. (21.2). Penyebutnya berkaitan dengan tidak terbatas keadaan kesetimbangan, sehingga entropi sistem komposit adalah aditif,

$$S_T(E_T, V_T) = S_R(E_T - U, V_T - V) + S(U, V), \tag{21.177}$$

dimana $U \equiv E$ adalah energi rata-rata dan $V \equiv V$ adalah volume rata-rata I. Dalam pembilang Persamaan. (21.176), kami menulis

$$S_R [E_T - \mathcal{E}_{rs}, V_T - V_s] = S_R [(E_T - U) + (U - \mathcal{E}_{rs}), (V_T - V) + (V - V_s)] . \tag{21.178}$$

$$S_R(E_T - \mathcal{E}_{rs}, V_T - V_s) = S_R(E_T - E, V_T - V) + (U - \mathcal{E}_{rs})/T + p(V - V_s)/T, \tag{21.179}$$

Kemudian kami memperluas dalam deret Taylor atas dasar bahwa $| U - E_{rs} | \ll | E_T - U |$ dan $| V - V_s | \ll | V_T - V |$ untuk mendapatkan

$$S_R(E_T - \mathcal{E}_{rs}, V_T - V_s) = S_R(E_T - E, V_T - V) + (U - \mathcal{E}_{rs})/T + p(V - V_s)/T, \tag{21.179}$$

Entropi untuk Semua Ensemble

Hingga saat ini kami telah memperkenalkan empat ansambel yang digunakan dalam mekanika statistik : ansambel mikrokanonis di Bab 16, ansambel kanonik di Bab 19, ansambel kanonik besar di Bab 21, dan ansambel tekanan di Bagian 21.5 dari Bab 21. Ansambel kanonik dan ansambel kanonik agung diturunkan dari ansambel kanonik mikro, meskipun turunan alternatif dari ansambel kanonik disajikan. Selain itu, dalam Bab 15, kami memperkenalkan fungsi gangguan $D\{p_i\}$ yang memberikan ukuran informasi yang tepat berdasarkan himpunan probabilitas $\{p_i\}$ yang dapat digunakan untuk mengkarakterisasi sistem. Dalam bab ini, kami memberikan definisi entropi sistem yang diwakili oleh ansambel apa pun yang digunakan untuk menentukan status termodinamika secara statistik. Definisi ini akan didasarkan pada metodologi dari distribusi yang paling memungkinkan yang digunakan dalam Bagian 19.1.3 untuk mendapatkan ansambel kanonik. Definisi entropi kita akan memungkinkan kita untuk menghubungkan secara sistematis fungsi termodinamika tertentu dengan logaritma fungsi partisi untuk ansambel itu.

22.1 Ensemble Umum

Sebuah ensemble umum terdiri dari sejumlah besar \mathcal{N}_{ens} dari sistem imajiner, masing-masing dalam beberapa status kuantum yang dapat kita indeks dengan sekumpulan angka, i, j, k , dan satu set probabilitas P_{ijk} sehingga status tertentu akan muncul $\mathcal{N}_{ijk} = \mathcal{N}_{\text{ens}} P_{ijk}$ Kali $\mathcal{N}_{\text{ens}} P_{ijk}$ dalam ansambel. Demi ilustrasi, kami mengasumsikan bahwa status ensemble dapat dikarakterisasi oleh tiga angka, tetapi lebih atau kurang dapat digunakan tergantung pada ensemble tersebut. Dalam kasus ansambel yang sebelumnya diperlakukan, satu angka i atau dua angka i, j sudah cukup. Untuk melengkapi definisi ensemble, kita harus menentukan himpunan kendala yang harus dipenuhi. Salah satu kendala tersebut,

$$\sum_{i,j,k} P_{ijk} = 1, \quad (22.1)$$

berasal dari normalisasi himpunan probabilitas dan harus selalu dipenuhi. Jika ini adalah satu-satunya batasan, indeks status tunggal sudah cukup. Tetapi kendala lain mungkin juga relevan. Ini paling baik diilustrasikan dengan contoh di mana kita memilih ansambel kanonik besar dengan dua jenis partikel, katakanlah A dan B. Kemudian kita akan mencirikan keadaan ansambel sebagai memiliki partikel \mathcal{N}_j^A dari A, \mathcal{N}_k^B dari partikel B dan keadaan eigen dengan energi $\mathcal{E}_{ijk} = \mathcal{E}_i(\mathcal{N}_j^A, \mathcal{N}_k^B, V)$ dimana V adalah volume sistem tempat energi itu eigenstates bisa bergantung. 1 Dalam hal ini, persamaan kendala tambahan akan menjadi

$$\sum_{i,j,k} P_{ijk} \mathcal{E}_{ijk} = \text{constant}; \quad (22.2)$$

$$\sum_{i,j,k} P_{ijk} \mathcal{N}_j^A = \text{constant}; \quad (22.3)$$

$$\sum_{i,j,k} P_{ijk} \mathcal{N}_k^B = \text{constant}. \quad (22.4)$$

Mengingat ansambel umum seperti itu, jumlah cara ansambel dapat dibentuk adalah

$$W = \frac{\mathcal{N}_{ens}!}{\prod_{ijk} \mathcal{N}_{ijk}!} = \frac{\mathcal{N}_{ens}!}{\prod_{ijk} (\mathcal{N}_{ens} P_{ijk})!}.$$
(22.5)

Kemudian kami memaksimalkan $\ln W$ dengan tunduk pada batasan dan menegaskan bahwa entropi sistem yang diwakili oleh ensembel diberikan oleh

$$W = \frac{\mathcal{N}_{ens}!}{\prod_{ijk} \mathcal{N}_{ijk}!} = \frac{\mathcal{N}_{ens}!}{\prod_{ijk} (\mathcal{N}_{ens} P_{ijk})!}.$$
(22.5)

Asalkan semua pengali Lagrange yang digunakan untuk memasukkan kendala diidentifikasi. Karena \mathcal{N}_{ens} , kita dapat menggunakan perkiraan Stirling untuk mengevaluasi $\ln W$, menghasilkan

$$\ln W = \mathcal{N}_{ens} \ln \mathcal{N}_{ens} - \sum_{ijk} \mathcal{N}_{ens} P_{ijk} \ln(\mathcal{N}_{ens} P_{ijk}) = -\mathcal{N}_{ens} \sum_{ijk} P_{ijk} \ln P_{ijk}.$$
(22.7)

Jadi

$$S = -k_B \left(\sum_{ijk} P_{ijk} \ln P_{ijk} \right)_{\max}, \quad \text{subject to constraints},$$
(22.8)

Dimana pengali Lagrange yang terkait dengan kendala masih harus diidentifikasi. Mengacu pada Bab 15, kita melihat Persamaan itu. (22.8) sama dengan maksimalisasi fungsi gangguan, tetapi dengan informasi tambahan yang penting bahwa seseorang harus memaksimalkan fungsi gangguan yang tunduk pada batasan ensembel yang dipertimbangkan. Jadi, Persamaan. (22.8) memberikan rumus umum untuk entropi sistem yang diwakili oleh ansambel apa pun dalam hal memaksimalkan fungsi gangguan. Pengganda Lagrange dapat diidentifikasi dengan perbandingan dengan diferensial fundamental untuk dS menurut termodinamika. Untuk contoh yang diberikan di atas, perbedaan ini adalah

$$dS = T^{-1} d\langle E \rangle + (p/T) dV - (\mu_A/T) d\langle \mathcal{N}^A \rangle - (\mu_B/T) d\langle \mathcal{N}^B \rangle,$$
(22.9)

dimana T adalah suhu, p adalah tekanan, μ_A adalah potensial kimia dari A , μ_B adalah potensial kimia dari B dan (...) menunjukkan rata-rata ansambel.

22.1.1 Contoh Maksimalisasi

Kami melanjutkan untuk melakukan maksimalisasi ini untuk contoh yang diberikan di atas. Memperkenalkan pengali Lagrange α , β , γ_A , dan γ_B , kami menghitung

$$0 = \frac{\partial}{\partial P_{rst}} \left\{ - \sum_{ijk} P_{ijk} \ln P_{ijk} - \sum_{ijk} P_{ijk} [\alpha + \beta \mathcal{E}_{ijk} + \gamma_A \mathcal{N}_j^A + \gamma_B \mathcal{N}_k^B] \right\}.$$
(22.10)

Dengan melakukan diferensiasi, kita dapatkan

$$-1 - \ln P_{rst} - \alpha - \beta \mathcal{E}_{rst} - \gamma_A \mathcal{N}_s^A - \gamma_B \mathcal{N}_t^B = 0, \quad (22.11)$$

yang menghasilkan (setelah perubahan indeks $r, s, t \rightarrow i, j, k$)

$$P_{ijk} = \exp \left\{ -\alpha - 1 - \beta \mathcal{E}_{ijk} - \gamma_A \mathcal{N}_j^A - \gamma_B \mathcal{N}_k^B \right\}. \quad (22.12)$$

Dengan menerapkan Persamaan kendala normalisasi. (22.1), kami dapatkan

$$P_{ijk} = \mathcal{Z}^{-1} \exp(-\gamma_A \mathcal{N}_j^A) \exp(-\gamma_B \mathcal{N}_k^B) \exp(-\beta \mathcal{E}_{ijk}), \quad (22.13)$$

dimana grand partisi berfungsi

$$\mathcal{Z} = \sum_j \exp(-\gamma_A \mathcal{N}_j^A) \sum_k \exp(-\gamma_B \mathcal{N}_k^B) \sum_l \exp(-\beta \mathcal{E}_{ljk}). \quad (22.14)$$

Perbedaan ekspresi kita Persamaan. (22.8) untuk hasil entropi

$$\begin{aligned} dS &= -k_B \sum_{ijk} [1 + \ln P_{ijk}] dP_{ijk} \\ &= k_B \sum_{ijk} [\gamma_A \mathcal{N}_j^A + \gamma_B \mathcal{N}_k^B + \beta \mathcal{E}_{ijk}] dP_{ijk}, \end{aligned} \quad (22.15)$$

di mana kami telah digunakan $\sum_{ijk} dP_{ijk} = 0$. Kami juga punya

$$\langle E \rangle = \sum_{ijk} P_{ijk} \mathcal{E}_{ijk}; \quad d\langle E \rangle = \sum_{ijk} \mathcal{E}_{ijk} dP_{ijk} + \sum_{ijk} P_{ijk} \frac{\partial \mathcal{E}_{ijk}}{\partial V} dV; \quad (22.16)$$

$$\langle \mathcal{N}^A \rangle = \sum_{ijk} P_{ijk} \mathcal{N}_j^A; \quad d\langle \mathcal{N}^A \rangle = \sum_{ijk} \mathcal{N}_j^A dP_{ijk}; \quad (22.17)$$

$$\langle \mathcal{N}^B \rangle = \sum_{ijk} P_{ijk} \mathcal{N}_k^B; \quad d\langle \mathcal{N}^B \rangle = \sum_{ijk} \mathcal{N}_k^B dP_{ijk}. \quad (22.18)$$

Dalam penulisan Persamaan. (22.16), kita telah mengenali bahwa eigenstates

$\mathcal{E}_{ijk} = \mathcal{E}_i(\mathcal{N}_j^A, \mathcal{N}_k^B, V)$, bergantung pada volume V dari sistem untuk suatu himpunan bilangan bulat \mathcal{N}_j^A and \mathcal{N}_k^B . Penggantian Persamaan. (22.16) - (22.18) menjadi Persamaan. (22.15) memberi

$$dS = k_B \gamma_A d\langle \mathcal{N}^A \rangle + k_B \gamma_B d\langle \mathcal{N}^B \rangle + k_B \beta d\langle E \rangle - \sum_{ijk} P_{ijk} \frac{\partial \mathcal{E}_{ijk}}{\partial V} dV. \quad (22.19)$$

Perbandingan dengan Persamaan. (22.9) memungkinkan identifikasi pengali Lagrange

$$p = - \sum_{ijk} P_{ijk} \frac{\partial \mathcal{E}_i(\mathcal{N}_j^A, \mathcal{N}_k^B, V)}{\partial V} \quad (22.21)$$

serta memberi relasi

$$p = - \sum_{ijk} P_{ijk} \frac{\partial \mathcal{E}_i(\mathcal{N}_j^A, \mathcal{N}_k^B, V)}{\partial V} \quad (22.21)$$

untuk tekanan.

Setelah mengidentifikasi pengali Lagrange, kita dapat kembali ke Persamaan. (22.8) dan hitung entropi, menghasilkan

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{ijk} P_{ijk} \left[-\gamma_A \mathcal{N}_j^A - \gamma_B \mathcal{N}_k^B - \beta \mathcal{E}_{ijk} - \ln Z \right] \\ &= \frac{1}{T} \left[-\mu_A \langle \mathcal{N}^A \rangle - \mu_B \langle \mathcal{N}^B \rangle + \langle E \rangle + k_B T \ln Z \right]. \end{aligned} \quad (22.22)$$

Jadi

$$-k_B T \ln Z = \langle E \rangle - TS - \mu_A \langle \mathcal{N}^A \rangle - \mu_B \langle \mathcal{N}^B \rangle \equiv K = -pV, \quad (22.23)$$

dimana persamaan Euler untuk E telah digunakan pada langkah terakhir. Fungsi Kramer K harus dianggap sebagai fungsi dari variabel alamnya T, μ_A , μ_B , dan V, di mana rakitan ini bergantung. Persamaan (22.23) adalah cara mudah untuk menghitung tekanan dalam istilah $\ln Z$, meskipun Persamaan. (22.21) mengungkapkan asal fisiknya.

22.1.2 Penggunaan Rumus Entropi

Rumus entropi Persamaan. (22.8) dapat digunakan secara praktis dengan inspeksi untuk menuliskan theentropy dari setiap ensemble. Untuk ensemble mikrokanonis, hanya ada satu kendala, yaitu normalisasi probabilitas Persamaan. (22.1), di mana satu subskrip dapat digunakan untuk memberi label status kuantum, semuanya memiliki energi yang sama. Maksimalisasi entropi dengan batasan tersebut menunjukkan dengan segera bahwa semua P_i adalah sama, secara spesifik $P_i = 1 / \Omega$ dimana Ω (E,V,N) adalah jumlah kondisi mikro yang kompatibel. Karena itu, $S(E,V,N) = -k_B \sum_{\Omega} (1/\Omega) \ln(1/\Omega) = k_B \ln \Omega$ seperti yang kita ketahui untuk ansambel itu.

Untuk ansambel kanonik, ada dua batasan yaitu batasan normalisasi dan batasan energi, jadi $S = -K_B [-\beta E - \ln Z(T, V, N)] = E / T + k_B \ln Z(T, V, N)$, di mana $Z(T, V, N) = \sum_i \exp [-\beta E_i(V, N)]$ adalah fungsi partisi kanonik. Jadi, Helmholtz

energi bebas $F(T, V, N) = -K_B T \ln Z$. Kita juga menemukan $p = -\sum_i P_i \partial E_i(V, N) / \partial V$ juga $\mu = \sum_i P_i \partial E_i(V, N) / \partial N$, seperti pada Bagian 19.1.3.

Untuk ansambel kanonik agung, kita memiliki hasil dari bagian sebelumnya.

Untuk ansambel tekanan, yang ditangani dalam Bagian 21.5 dengan metode lain, kita memiliki batasan normalisasi, batasan energi, dan batasan volume bentuk i, $P_i V = \text{konstanta}$, di mana V adalah kumpulan

volume yang status eigen energi Tergantung $E_i(V, N)$. Oleh karena itu, entropinya adalah $S = -k_B [-\beta(E) - \ln Z_p(T, p, N)] = (E) / T + (p / T) V + k_B \ln Z_p(T, p, N)$, di mana partisi fungsi

$$Z_p(T, p, N) = \sum_{\ell} \exp(-\beta p V_{\ell}) \sum_i \exp[-\beta \mathcal{E}_i(V_{\ell}, N)]. \quad (22.24)$$

Jadi, energi bebas Gibbs $G(T, p, N) = -k_B T \ln Z_p$. Kami juga memiliki $\mu = \sum_{i,\ell} P_{i\ell} \partial \mathcal{E}_i(V_{\ell}, N) / \partial N$. Demi ilustrasi, kami menemukan ansambel lain yang fungsi normalisasi untuk probabilitasnya dapat dikaitkan dengan fungsi Massieu dari sistem. Energi dari semua status eigen dalam ansambel akan memiliki energi E yang sama V_{ℓ} , seperti untuk ansambel mikrokanonis, jadi kita memiliki batasan normalisasi tetapi tidak ada tambahan kendala energi. Tapi kami akan mengizinkan anggota ansambel memiliki satu set volume, V seperti yang mereka lakukan untuk ansambel tekanan. Jadi kita akan memiliki batasan volume $\sum_{i,\ell} P_{i\ell} V_{\ell} = \text{konstanta}$. Probabilitas akan diberikan oleh

$$P_{i\ell} = \exp(-\gamma V_{\ell}) / \Omega^*, \quad (22.25)$$

dimana fungsi normalisasi

$$\Omega^*(E, \gamma, N) = \sum_{i,\ell} \exp(-\gamma V_{\ell}) = \sum_{\ell} \Omega(E, V_{\ell}, N) \exp(-\gamma V_{\ell}). \quad (22.26)$$

Di sini, γ adalah pengali Lagrange untuk batasan volume dan $\Omega(E, V, N)$ adalah jumlah keadaan eigen yang memiliki energi E dan nomor partikel N untuk keadaan volume V_{ℓ} . Probabilitas $P_{i\ell}$ bergantung pada E , γ , dan N , jadi untuk menemukan γ kita membiarkannya bervariasi pada E dan N tetap. Dalam hal ini, perbedaan entropi itu sederhana

$$dS = \sum_{i,\ell} k_B \gamma V_{\ell} \frac{\partial P_{i\ell}}{\partial \gamma} d\gamma. \quad (22.27)$$

Untuk volume rata-rata sistem, kami punya

$$\langle V \rangle = \sum_{i,\ell} P_{i\ell} V_{\ell}; \quad d\langle V \rangle = \sum_{i,\ell} V_{\ell} \frac{\partial P_{i\ell}}{\partial \gamma} d\gamma. \quad (22.28)$$

Pada E dan N tetap, $dS = (p / T) dV$, jadi

$$\gamma = p / (k_B T). \quad (22.29)$$

Oleh karena itu entropi adalah

$$S = -k_B [-\beta p \langle V \rangle - \ln Z(T, p, N)] = (p/T) \langle V \rangle + k_B \ln \Omega^*(E, p/T, N). \quad (22.30)$$

jadi

$$k_B \ln \Omega^*(E, p/T, N) = S - (p/T) \langle V \rangle \equiv M_2(E, p/V, N), \quad (22.31)$$

yang merupakan transformasi entropi Legendre, biasanya disebut fungsi Massieu. Dari diferensial S , kami temukan

$$dM_2(E, p/V, \mathcal{N}) = (1/T) dE - (V) d(p/T) - (\mu/T) d\mathcal{N}. \quad (22.32)$$

Jadi, dari turunan parsial $\Omega(E, p/T, \mathcal{N})$, kita dapat menghitung $1/T$, $-V$, dan $-(\mu/T)$.

22.2 Penjumlahan Tingkat Energi

Seperti yang ditunjukkan oleh Hill [64, hal. 30], fungsi partisi untuk semua ansambel ini dapat ditulis sebagai jumlah di atas variabel ekstensif yang diperlukan untuk mengkarakterisasi ansambel mikrokanonis asalkan kita menjumlahkan tingkat energi (bukan status kuantum) dengan faktor degenerasi yang sesuai untuk status eigen energi. Untuk sistem komponen tunggal, faktor tersebut adalah $\Omega(E, V, \mathcal{N})$ yang merupakan jumlah status eigen yang memiliki energi E untuk sistem dengan volume V dan nomor partikel \mathcal{N} .

Untuk ansambel mikrokanonis, tidak ada penjumlahan dan hanya memiliki

$$\ln \Omega(E, V, \mathcal{N}) = S(E, V, \mathcal{N})/k_B. \quad (22.33)$$

Untuk ansambel kanonik,

$$\ln \sum_E \Omega(E, V, \mathcal{N}) \exp(-\beta E) = -\beta F(\beta, V, \mathcal{N}). \quad (22.34)$$

Untuk ansambel kanonik agung

$$\ln \sum_{E, \mathcal{N}} \Omega(E, V, \mathcal{N}) \exp(-\beta E + \beta \mu \mathcal{N}) = -\beta K(\beta, V, \mu). \quad (22.35)$$

Untuk ansambel tekanan

$$\ln \sum_{E, V} \Omega(E, V, \mathcal{N}) \exp(-\beta E - \beta p V) = -\beta G(\beta, p, \mathcal{N}). \quad (22.36)$$

Untuk ensemble yang terkait dengan fungsi Massieu yang dibahas di atas,

$$\ln \sum_V \Omega(E, V, \mathcal{N}) \exp(-\beta p V) = M_2(E, p/T, \mathcal{N})/k_B. \quad (22.37)$$

Perhatikan bahwa bentuk Persamaan sisi kanan. (22.37) dan Persamaan. (22.33) bergantung pada E yang tidak dijumlahkan. Dalam semua kasus ini, seseorang dapat menggunakan fungsi distribusi untuk salah satu variabel yang dijumlahkan dan kemudian diintegrasikan ke variabel tersebut. Ini diperlukan jika V akan diperlakukan sebagai variabel kontinu dalam Persamaan. (22.36) dan (22.37). Setiap ansambel melibatkan sejumlah entropi dari ansambel mikrokanonik. Variabel ekstensif yang dijumlahkan adalah variabel yang memiliki dispersi dalam ansambel masing-masing.

Perawatan Terpadu Fermi Ideal, Bose, dan Gas Klasik

Dalam Bab 21, kami memperkenalkan ansambel kanonik besar yang berlaku untuk sistem suhu dan potensi kimia tetap, tetapi bukan energi tetap atau jumlah partikel tetap. Pada Bagian 21.2.5, kita membahas perlakuan terpadu orbital Fermi, Bose, dan gas klasik ideal yang difaktorkan oleh fungsi partisi besar Z dan dapat ditulis secara formal dalam bentuk

$$Z = \prod_{\epsilon} [1 + a\lambda \exp(-\beta\epsilon)]^{1/a}, \quad (23.1)$$

dengan hasil kali di atas semua orbital berenergi ϵ , $\lambda = \exp(\beta\mu)$ adalah aktivitas absolut dengan potensial kimia μ , dan

$$a = \begin{cases} 1 & \text{fermions} \\ -1 & \text{bosons} \\ 0 & \text{classical.} \end{cases} \quad (23.2)$$

Ini hasil

$$\ln Z = \frac{1}{a} \sum_{\epsilon} \ln [1 + a\lambda \exp(-\beta\epsilon)]. \quad (23.3)$$

Kasus klasik harus ditafsirkan sebagai batas $a \rightarrow 0$ untuk diberikan

$$\ln Z = \sum_{\epsilon} \lambda \exp(-\beta\epsilon) = \lambda z, \quad (23.4)$$

dengan z adalah fungsi partisi kanonik dari sebuah partikel. Dari Persamaan. (21.32) dengan $q = \ln Z$, kita dapatkan

$$\langle N \rangle = \lambda \left(\frac{\partial q}{\partial \lambda} \right)_{\beta, V} = \sum_{\epsilon} f(\epsilon, a) \quad (23.5)$$

dan

$$U = - \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_{\lambda, V} = \sum_{\epsilon} \epsilon f(\epsilon, a), \quad (23.6)$$

dimana

$$f(\epsilon, a) := \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\beta\epsilon) + a} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + a}. \quad (23.7)$$

Perhatikan bahwa $f(\epsilon, a)$ setuju dengan Persamaan. (21.88) untuk $a = 1$ dan Persamaan. (21.92) untuk $a = -1$. Dari Persamaan. (21.38) kami juga mendapatkan

$$\frac{pV}{k_B T} = \frac{1}{a} \sum_{\epsilon} \ln [1 + a \lambda \exp(-\beta \epsilon)] . \quad (23.8)$$

23.1 Rumus Integral

Jika suhu tidak terlalu rendah, dijumlahkan dalam Persamaan. (23.5), (23.6), dan (23.8) dapat diubah menjadi integral karena jarak tingkat energi akan lebih kecil dibandingkan dengan $k_B T$ dan ϵ akan menjadi kuasi kontinu. Namun, konversi menjadi integral tidak cukup untuk boson di bawah suhu kondensasi, yang akan kita bahas di bab berikutnya. Jika setiap negara bagian memiliki degenerasi g_0 karena spin, maka $\sum_{\epsilon} = g_0 \sum'_{\epsilon}$, dimana jumlah prima di atas negara bagian dengan degenerasi spin diabaikan. Untuk partikel bebas dalam kotak persegi panjang dengan dimensi H, K, L , status ini dapat diekspresikan dalam bentuk vektor gelombang \mathbf{k} yang diberikan oleh Persamaan. (16.51). Jika salah satu bilangan bulat dalam ekspresi tersebut, katakanlah n_x , berubah oleh kesatuan, komponen x dari \mathbf{k} berubah oleh $\Delta k_x = 2\pi / H$, dan demikian pula komponen y dan z berubah oleh $\Delta k_y = 2\pi / K$ dan $\Delta k_z = 2\pi / L$. Jadi kita punya

$$\sum_{\epsilon} = g_0 \sum'_{\epsilon} = g_0 \sum_{\mathbf{k}} = g_0 \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z} = g_0 \frac{HKL}{(2\pi)^3} \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z. \quad (23.9)$$

Jika kita menerapkan ini ke fungsi $F(\mathbf{k})$ yang hampir kontinu yang tidak bervariasi secara signifikan pada elemen volume \mathbf{k} -space $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$, kita dapat mengganti penjumlahan dengan integrasi dan memperoleh

$$\frac{HKL}{(2\pi)^3} \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z F(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k F(\mathbf{k}), \quad (23.10)$$

di mana HKL telah diganti dengan volume V . Selanjutnya, jika $F(\mathbf{k})$ hanya bergantung pada besarnya \mathbf{k} , seperti yang akan terjadi pada integral bentuk $G(\epsilon(|\mathbf{k}|))$, di mana $\epsilon = \hbar^2 |\mathbf{k}|^2 / 2m$, kami akan melakukannya

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k G(\epsilon(|\mathbf{k}|)) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{\infty} k^2 dk G(\epsilon(|\mathbf{k}|)) = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{\infty} G(\epsilon) k^2 \frac{dk}{d\epsilon} d\epsilon. \quad (23.11)$$

Karena $(1 / 2\pi^2) k^2 dk / d\epsilon = (2 / \pi^{1/2})$, $\Gamma(3/2) = (1/2) \pi^{1/2}$, kita akhirnya mendapatkan

$$\sum_{\epsilon} G(\epsilon(|\mathbf{k}|)) = g_0 V n_Q(T) \frac{1}{\Gamma(3/2)} \int_0^{\infty} G(\epsilon) \beta^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon, \quad (23.12)$$

dimana $n_Q(T) = (mk_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ adalah konsentrasi kuantum dan fungsi gamma $\Gamma(3/2) = (1/2) \pi^{1/2}$ telah diperkenalkan untuk menyatukan notasi berikutnya.

Dengan menggunakan Persamaan. (23,12) dan substitusi $u = \beta \epsilon$, Persamaan. (23.5) dan (23.6) dapat ditulis dalam bentuk

$$n = g_0 n_Q(T) h_{3/2}(\lambda, a) \quad (23.13)$$

dan

$$u_V = (3/2)k_B T g_0 n_Q(T) h_{5/2}(\lambda, a), \quad (23.14)$$

dimana $n = N / V$ adalah jumlah rata-rata partikel per satuan volume, $u_v = U / V$ adalah energi per satuan volume, dan fungsinya

$$h_v(\lambda, a) := \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^\infty \frac{u^{v-1} du}{\lambda^{-1} e^u + a}. \quad (23.15)$$

Persamaan (23.13) menentukan λ , atau ekuivalen dengan potensial kimia μ , sebagai fungsi dari n dan T yang kemudian dapat disubstitusikan menjadi Persamaan. (23.14) untuk menentukan u_v . Untuk gas klasik, kita memiliki $h_v = \lambda$ untuk sembarang $v > 0$ jadi Persamaan. (23.13) menjadi $\lambda = n / (n_Q g_0)$ dan Persamaan. (23.14) menjadi $u_v = (3/2) n k_B T$ yang sudah dikenal. Untuk gas klasik murni, tidak ada derajat kebebasan putaran sehingga $g_0 = 1$.

Sebelum menjelajahi perilaku fungsi $h_v(\lambda, a)$, kita kembali ke Persamaan. (23.8) untuk tekanan dan ubah jumlahnya menjadi integral untuk diperoleh

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{a} g_0 n_Q(T) \frac{1}{\Gamma(3/2)} \int_0^\infty \ln(1 + a\lambda e^{-u}) u^{1/2} du. \quad (23.16)$$

Kemudian kami menggunakan $u^{1/2} = (2/3) (d / du) u^{3/2}$ untuk mengintegrasikan bagian-bagian dan memperoleh

$$\frac{1}{a} \int_0^\infty \ln(1 + a\lambda e^{-u}) u^{1/2} du = \frac{2}{3a} u^{3/2} \ln(1 + a\lambda e^{-u}) \Big|_0^\infty + \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{u^{3/2} du}{\lambda^{-1} e^u + a}. \quad (23.17)$$

Bagian terintegrasi lenyap di kedua batas dan kami dapatkan

$$p = k_B T g_0 n_Q(T) h_{5/2}(\lambda, a) = (2/3) u_V, \quad (23.18)$$

dimana $(3/2) (3/2) = (5/2)$ telah digunakan. Mengingat Persamaan. (23.3), integrasi yang sama berdasarkan bagian dapat digunakan untuk mengevaluasi fungsi partisi, menghasilkan

$$\ln \mathcal{Z} = g_0 V n_Q(T) h_{5/2}(\lambda, a). \quad (23.19)$$

Oleh karena itu, potensi Kramers adalah

$$K = -k_B T g_0 V n_Q(T) h_{5/2}(\lambda, a) = -(2/3) U = -pV \quad (23.20)$$

seperti yang diharapkan.

Entropi dapat ditentukan dengan menggunakan Persamaan. (21.14) untuk mendapatkan

$$\frac{S}{k_B} = \ln \mathcal{Z} - \beta \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{V, \mu}. \quad (23.21)$$

Ini menghasilkan

$$\frac{S}{k_B} = (5/2) V g_0 n_Q(T) h_{5/2}(\lambda, a) - \beta V g_0 n_Q \left(\frac{\partial h_{5/2}(\lambda, a)}{\partial \beta} \right)_{V, \mu}, \quad (23.22)$$

dimana kita telah mengingat bahwa $n_Q(T) \propto \beta^{-3/2}$. Karena $(\partial \lambda / \partial \beta) V, \mu = \mu \lambda$, Persamaan. (23.22) menjadi

$$\frac{S}{k_B V g_0 n_Q(T)} = (5/2) h_{5/2}(\lambda, a) - \beta \mu \lambda \frac{\partial h_{5/2}(\lambda, a)}{\partial \lambda}. \tag{23.23}$$

Pada bagian selanjutnya, kita akan menunjukkan bahwa $\lambda \partial h_{5/2}(\lambda, a) / \partial \lambda = h_{3/2}(\lambda, a)$. Kemudian perhatikan bahwa $\beta \mu \ln \lambda$, kita dapatkan

$$S = k_B V g_0 n_Q(T) \left[(5/2) h_{5/2}(\lambda, a) - \ln \lambda h_{3/2}(\lambda, a) \right]. \tag{23.24}$$

Atau kita dapat menghitung entropi dari $S / k_B = \beta (U - K - \mu(N))$, yang menghasilkan jawaban yang sama. Jadi, tetaplah menentukan perilaku dari fungsi $h_\nu(\lambda, a)$ yang kita bahas di bagian selanjutnya.

23.2 Fungsi $h_\nu(\lambda, a)$

Kami pertama kali menurunkan relasinya

$$\lambda \frac{\partial h_\nu(\lambda, a)}{\partial \lambda} = h_{\nu-1}(\lambda, a); \quad \nu > 1. \tag{23.25}$$

Kami mulai dengan

$$\lambda \frac{\partial h_\nu(\lambda, a)}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{u^{\nu-1} du}{\lambda^{-1} e^u + a} \tag{23.26}$$

dan catat itu

$$\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{1}{\lambda^{-1} e^u + a} = - \frac{\partial}{\partial u} \frac{1}{\lambda^{-1} e^u + a}. \tag{23.27}$$

Kami mengintegrasikan dengan bagian untuk mendapatkan

$$\lambda \frac{\partial h_\nu(\lambda, a)}{\partial \lambda} = - \frac{1}{\Gamma(\nu)} \frac{u^{\nu-1}}{\lambda^{-1} e^u + a} \Big|_0^\infty + \frac{\nu-1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{u^{\nu-2} du}{\lambda^{-1} e^u + a}. \tag{23.28}$$

Suku terintegrasi lenyap pada kedua batas asalkan $\nu > 1$. Dalam suku kedua, kita menggunakan $\Gamma(\nu) = (\nu - 1) \Gamma(\nu - 1)$, menghasilkan Persamaan. (23.25).

Untuk $0 \leq \lambda < 1$, kita dapat memperoleh ekspansi seri untuk $h_\nu(\lambda, a)$. Karena $\lambda = e^{\beta \mu}$ dan $\beta \mu$ nyata, kita pasti memiliki $\lambda \geq 0$. Kembali ke Persamaan. (23.5) dan (23.7), kita melihat bahwa $f(\epsilon, a)$ harus berhingga dan positif untuk semua nilai ϵ . Jika kita memeriksa keadaan dasar $\epsilon = 0$ untuk boson, kita melihat bahwa $f(0, -1) = \lambda / (1 - \lambda)$, yang berarti bahwa $\lambda < 1$, atau ekuivalen $\mu < 0$. Untuk fermion, $f(0, 1) = \lambda / (1 + \lambda)$ jadi tidak ada batasan seperti itu dan $0 \leq \lambda < \infty$. Oleh karena itu, ekspansi deret kita akan mencakup kisaran $0 \leq \lambda < 1$ tetapi kita harus memeriksa $\lambda = 1$ dengan cermat. Untuk fermion, kita harus memeriksa $\lambda > 1$ secara terpisah.

Dari Persamaan. (23.15) kami dapatkan

$$\begin{aligned} h_\nu(\lambda, a) &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{u^{\nu-1} \lambda e^{-u} du}{1 + a \lambda e^{-u}} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left(\frac{1}{-a} \right) \sum_{n=1}^\infty (-a \lambda)^n \int_0^\infty u^{\nu-1} e^{-nu} du \\ &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \left(\frac{1}{-a} \right) \sum_{n=1}^\infty \frac{(-a \lambda)^n}{n^\nu} \int_0^\infty v^{\nu-1} e^{-v} dv = \left(\frac{1}{-a} \right) \sum_{n=1}^\infty \frac{(-a \lambda)^n}{n^\nu}. \end{aligned} \tag{23.29}$$

Untuk boson,

$$g_v(\lambda) := h_v(\lambda, -1) = \lambda + \frac{\lambda^2}{2^v} + \frac{\lambda^3}{3^v} + \cdots = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^v} \quad (23.30)$$

dan untuk fermion,

$$f_v(\lambda) := h_v(\lambda, 1) = \lambda - \frac{\lambda^2}{2^v} + \frac{\lambda^3}{3^v} + \cdots = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^v} (-1)^{n+1}. \quad (23.31)$$

Untuk partikel klasik, $h_v(\lambda, 0) = \lambda$ untuk $v > 0$ seperti yang disebutkan sebelumnya. Nilai $\lambda = 1$ harus ditangani dengan hati-hati. Ternyata begitu

$$h_v(1, -1) = g_v(1) = 1 + \frac{1}{2^v} + \frac{1}{3^v} + \cdots = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^v} = \zeta(v), \quad (23.32)$$

Ketika

$$\zeta(v) := \sum_{k=1}^{\infty} k^{-v}, \quad \Re v > 1, \quad (23.33)$$

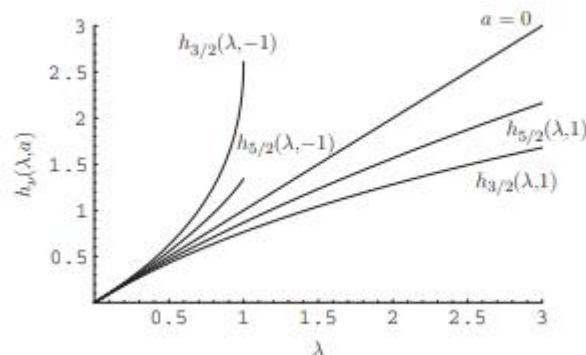
adalah fungsi Riemann zeta. Untuk $v = 1$, ini adalah deret harmonik dan divergen yang terkenal. Nilai penting untuk tujuan kita adalah $g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2.61238$ dan $g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) = 1.34149$. Karena $g_{1/2}(1) = \infty$, Persamaan. (23.25) menunjukkan bahwa $g_{3/2}(\lambda)$ mendekati $g_{3/2}(1)$ dengan kemiringan tak terbatas. Untuk fermion tidak ada yang istimewa pada $\lambda = 1$ karena

$$h_v(1, 1) = f_v(1) = 1 - \frac{1}{2^v} + \frac{1}{3^v} + \cdots = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^v} (-1)^{n+1}, \quad (23.34)$$

yang merupakan deret bolak-balik dengan suku-suku yang semakin berkurang ukurannya untuk positif v . Faktanya, $f_v(1) = (1 - 2^{1-v}) \zeta(v)$ untuk $v > 1$, karena pembaca dapat memverifikasi dengan menuliskan deret tersebut.

Gambar 23–1 menunjukkan beberapa plot $h_v(\lambda, a)$ sebagai fungsi dari λ , termasuk nilai $\lambda > 1$ yang belum kita bahas untuk fermion.

Untuk fermion dan $\lambda > 1$, seseorang dapat menghitung integral untuk $h_v(\lambda, 1) = f_v(\lambda)$ secara numerik atau menggunakan ekspansi asimtotik yang berlaku untuk λ besar. Ekspansi ini, dikenal sebagai ekspansi Sommerfeld [65], sebenarnya adalah rangkaian dalam $(\ln \lambda)^{-1} = (\beta\mu)^{-1} = k_B T / \mu$ dan berguna pada suhu tinggi untuk mengolah gas Fermi yang berdegenerasi. Untuk saat ini kami hanya mengutip beberapa istilah pertama [8, hal. 510] :



GAMBAR 23–1 Plot fungsi $h_v(\lambda, a)$ untuk gas Fermi, Bose, dan gas klasik ideal sebagai fungsi dari λ . Perhatikan bahwa semua plot bergabung untuk $\lambda = 1$ yang merupakan limit klasik. Dua kurva atas untuk boson dan dua kurva bawah untuk fermion. Garis tengah untuk kasus klasik $a = 0$.

$$f_v(\lambda) \sim \frac{(\ln \lambda)^v}{\Gamma(v+1)} \left[1 + v(v-1) \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{1}{\ln \lambda} \right)^2 + v(v-1)(v-2)(v-3) \frac{7\pi^4}{360} \left(\frac{1}{\ln \lambda} \right)^4 + \dots \right]. \quad (23.35)$$

Pada Bab 25, kita akan memeriksa ekspansi terkait secara lebih rinci untuk menangani model elektron bebas logam.

23.3 Ekspansi Virial untuk Gas Fermi dan Bose Ideal

Kami menyimpang secara singkat untuk membahas apa yang disebut ekspansi virial yang merupakan ekspansi seri $p/(nk_bT)$ di pangkat n . Kami pertama kali membahas ekspansi ini untuk nilai yang sangat kecil dari λ dan lalu berikan beberapa hasil yang lebih umum.

Dari Persamaan. (23.14) dan (23.18) yang kami miliki

$$y := \frac{p}{g_0 n_Q k_B T} = h_{5/2}(\lambda) = \left(\frac{1}{-a} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-a\lambda)^n}{n^{5/2}} \quad (23.36)$$

dan Persamaan. (23.13) menjadi

$$x := \frac{n}{g_0 n_Q} = h_{3/2}(\lambda) = \left(\frac{1}{-a} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-a\lambda)^n}{n^{3/2}} \quad (23.37)$$

Persamaan Pembagi. (23.36) oleh Persamaan. (23.37) kami dapatkan

$$\frac{y}{x} = \frac{p}{nk_B T} = \frac{h_{5/2}(\lambda, a)}{h_{3/2}(\lambda, a)}. \quad (23.38)$$

Untuk nilai a tertentu, $p/(nk_bT)$ hanya bergantung pada λ dan karenanya hanya bergantung pada x . Kami kemudian dapat membalikkan seri di Persamaan. (23.37) dengan pendekatan yang berurutan dan mendapatkan ekspansi seri untuk $p/(nk_bT)$ dalam hal x . Untuk kasus klasik, $a = 0$, kita punya $h_{5/2}(\lambda, 0) = h_{3/2}(\lambda, 0) = \lambda$, jadi Persamaan. (23.38) menjadi sederhana

$$\frac{p}{nk_B T} = 1. \quad (23.39)$$

Ini ternyata menjadi istilah utama untuk $a \neq 0$ untuk λ yang cukup kecil.

Kami mengilustrasikan prosedur ekspansi dengan menghitung suku berikutnya dalam rangkaian. Untuk gas Fermi dan Bose, kita memiliki, untuk memesan λ^2 , ekspresi-ekspresinya

$$y = \lambda - a\lambda^2/2^5 + \dots \quad (23.40)$$

Dan

$$x = \lambda - a\lambda^2/2^{3/2} + \dots \quad (23.41)$$

Untuk urutan terendah, kita memiliki $\lambda = x$ yang kita substitusikan ke suku orde dua di Persamaan. (23.41) untuk mendapatkan $\lambda = x + ax^2/2^{3/2} + \dots$. Substitusi ke Persamaan. (23.40) memberikan $y = x + ax^2/2^{3/2} - ax^2/2^{5/2} \dots$ jadi untuk urutan ini kita punya

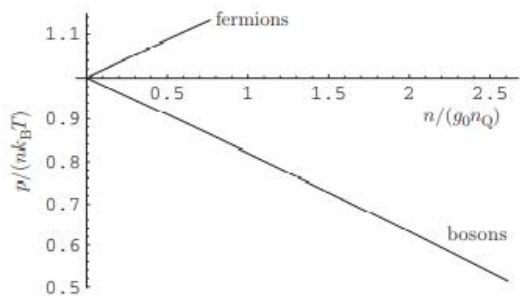
$$\frac{y}{x} = \frac{p}{nk_B T} = 1 - ax \left(-\frac{1}{4\sqrt{2}} \right) + \dots = 1 - ax(-0.17678) + \dots \quad (23.42)$$

Ketika konsentrasi n , dan oleh karena itu, x , meningkat, kita mendapatkan koreksi positif (dibandingkan dengan gas klasik) untuk fermion (efek tolak konsisten dengan prinsip pengecualian) dan koreksi negatif untuk boson. Proses iterasi ini dapat dilakukan ke tingkat yang lebih tinggi dan menghasilkan perluasan bentuk virial (lihat [8, p. 160])

$$\frac{p}{nk_B T} = \sum_{\ell=1}^{\infty} (-a)^{\ell-1} a_{\ell} x^{\ell-1}, \quad (23.43)$$

di mana beberapa koefisien virial pertama adalah $a_1 = 1$, $a_2 = -1 / (4\sqrt{2}) = -0.17678$, $a_3 = -[2 / (9\sqrt{3}) - 1/8] = -0.00330$, dan $a_4 = -[3/32 + 5 / (32\sqrt{2}) - 1 / (2\sqrt{6})] = -0.00011$. Ternyata istilah urutan yang lebih tinggi dalam rangkaian tidak terlalu penting dan Persamaan. (23.42) akurat hingga sekitar 1% untuk fermion dan sekitar 5% untuk boson bahkan hingga $\lambda = 1$.

Gambar 23-2 menunjukkan plot $p/(nk_bT)$ versus $x = n/(g_0n_Q)$ untuk gas Fermi dan Bose yang ideal hingga nilai yang sesuai dengan $\lambda = 1$. Plot tersebut dibangun dengan evaluasi fungsi $h_v(\lambda, a)$ secara numerik sebagai fungsi λ dan kemudian menggunakan rutin plotting parametrik dalam Mathematica^R. Plot tersebut sangat cocok dengan ekspansi rangkaian hingga $n/(g_0n_Q) = 0,5$. Dengan menggunakan nilai $\lambda > 1$ maka dapat diperpanjang ke nilai yang lebih besar dari yang ditunjukkan untuk fermions dan menyimpang hanya sedikit dari garis lurus. Oleh karena itu, Persamaan. (23.42) cukup kira-kira selama rentang x yang cukup. Kita akan melihat nanti bahwa kondensasi Bose ditetapkan sangat dekat dengan $\lambda = 1$, sesuai dengan kisaran plot yang terbatas untuk boson.



GAMBAR 23–2 Plot $p/(nk_bT)$ versus $x = n/(g_0n_Q)$ untuk gas Fermi dan Bose ideal hingga nilai yang sesuai dengan $\lambda = 1$. Plot ini dibangun dengan evaluasi fungsi $h_v(\lambda, a)$ secara numerik dan kemudian menggunakan rutin plotting parametrik. Hebatnya, penyimpangan dari linieritas hanya beberapa persen.

23.4 Kapasitas Panas

Kita dapat menghitung kapasitas panas dan volume konstan dengan diferensiasi parsial energi dalam U sehubungan dengan T dan V dan (N) tetap konstan. Dari persamaan (23.14) kita punya

$$C_V = \frac{15}{4} V k_B g_0 n_Q h_{5/2}(\lambda, a) + \frac{3}{2} V k_B T g_0 n_Q \frac{\partial h_{5/2}(\lambda, a)}{(\partial \lambda)} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{V, (N)}, \tag{23.44}$$

dimana kita mengingatnya $n_Q \propto T^{3/2}$. Untuk menghitung $(\partial \lambda / \partial T)_{V, (N)}$ kami membedakan persamaan (23.13) untuk mendapatkan

$$0 = \frac{3}{2} V k_B \frac{1}{T} g_0 n_Q h_{3/2}(\lambda, a) + V k_B T g_0 n_Q \frac{\partial h_{3/2}(\lambda, a)}{(\partial \lambda)} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{V, (N)}, \tag{23.45}$$

kemudian setelah menggunakan persamaan (23.25) kami menyelesaikan turunan yang di perlukan untuk mendapatkan

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{V, (N)} = - \frac{3}{2} \frac{\lambda}{T} \frac{h_{3/2}(\lambda, a)}{h_{1/2}(\lambda, a)} \tag{23.46}$$

Dengan mengganti ke persamaan (23.44) dan lagi menggunakan persamaan (23.45) kami mendapatkan

$$C_V = \frac{3}{2} V k_B g_0 n_Q \left\{ \frac{5}{2} h_{5/2}(\lambda, a) - \frac{3}{2} \frac{[h_{3/2}(\lambda, a)]^2}{h_{1/2}(\lambda, a)} \right\} \tag{23.47}$$

Akhirnya kita bisa menggunakan persamaan (23.13) untuk di peroleh (N)

$$C_V = \frac{3}{2} (N) k_B \left\{ \frac{5}{2} \frac{h_{5/2}(\lambda, a)}{h_{3/2}(\lambda, a)} - \frac{3}{2} \frac{h_{3/2}(\lambda, a)}{h_{1/2}(\lambda, a)} \right\} \tag{23.48}$$

Kami memperingatkan, bagaimanapun, bahwa persamaan (23.4), (23.13) dan (23.48) tidak berlaku boson untuk suhu di bawah suhu kondensasi Bose

Kondensasi Bose

Cairan Bose yang ideal adalah fluida yang tersusun dari boson non-interaksi, yaitu partikel yang memiliki spin integral $s = 0, 1, 2, \dots$ dan orbital ϵ . Fungsi partisi orbital tunggal diberikan oleh Persamaan. (21.91) dan jumlah rata-rata partikel yang menempati orbital tersebut diberikan oleh Persamaan. (21.92). Jumlah rata-rata partikel dalam sistem diberikan oleh Persamaan. (21.93) tapi biasanya nomor ini ditentukan dan Persamaan. (21.93) digunakan untuk mencari aktivitas absolut λ atau, ekuivalen, potensial kimia μ . Jika kita mengambil keadaan energi terendah menjadi $\epsilon = 0$, kita melihat untuk sistem yang memiliki jumlah boson terbatas yang $\lambda < 1$ (μ harus negatif) untuk mencegah $f_{BE}(\epsilon)$ menjadi tak hingga.

Dalam Bab 23, kami memberikan perlakuan terpadu untuk gas Fermi, Bose, dan gas klasik ideal. Perlakuan ini berlaku untuk boson, dimana $a < 1$, asalkan suhunya di atas apa yang disebut suhu kondensasi T_c , suhu kritis yang akan ditentukan pada bagian berikutnya. Untuk $T < T_c$, λ menjadi sangat hampir sama dengan satu dan banyak hasil di Bab 23 untuk boson memerlukan modifikasi. Dalam beberapa kasus, tidak mungkin lagi untuk mengubah jumlah di atas ϵ seluruhnya menjadi integral. Sebaliknya, keadaan dasar $\epsilon = 0$ harus diperlakukan dengan menggunakan suku terpisah dan integral dalam Bab 23 hanya akan berlaku untuk keadaan tereksitasi.

Untuk menyederhanakan notasi yang akan kita gunakan

$$f_{BE}(\epsilon) := f(\epsilon, -1) = \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\beta\epsilon) - 1} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] - 1}; \quad (24.1)$$

$$g_v(\epsilon) := h_v(\epsilon, -1) = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^\infty \frac{u^{v-1} du}{\lambda^{-1} e^u - 1}. \quad (24.2)$$

Selanjutnya dalam bab ini, kita juga akan menulis N dan bukan $\{N\}$ dengan pemahaman bahwa jumlah rata-rata partikel akan ditentukan dan λ (atau ekuivalen μ) akan ditentukan secara konsisten sebagai fungsi kerapatan dan suhu partikel.

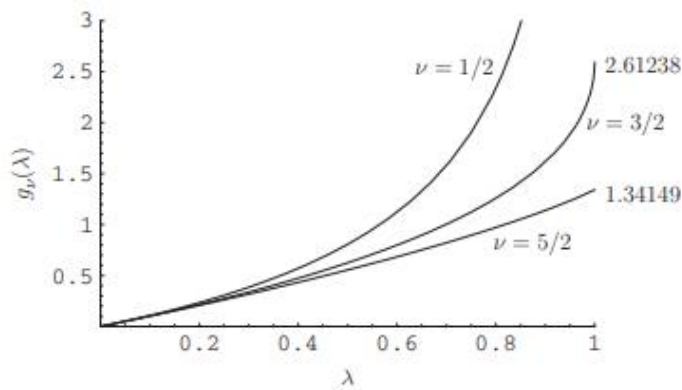
24.1 Boson pada Suhu Rendah

Untuk memusatkan perhatian pada masalah yang terjadi pada suhu rendah, kita ingat Persamaan. (23.13) yang sekarang kita tulis di formulir

$$N = V g_0 n_Q(T) g_{3/2}(\lambda), \quad (24.3)$$

di mana kami telah menulis $n_Q(T)$ untuk konsentrasi kuantum untuk menekankan ketergantungannya pada suhu. Di sini, $g_0 = 2s + 1$ menyumbang degenerasi karena spin s yang harus berupa bilangan bulat untuk boson. Masalah dengan persamaan ini menjadi jelas ketika kita memeriksa fungsi $g_{3/2}(\lambda)$ yang diplot pada Gambar 24-1. Kita lihat bahwa $g_{3/2}(\lambda)$ merupakan fungsi yang meningkat secara monoton dari λ yang nilai maksimumnya pada $\lambda = 1$, yaitu $g_{3/2}(1) = 2.61238$. Memasukkan nilai ini ke Persamaan. (24.3) memberi

$$N = V g_0 n_Q(T) g_{3/2}(1), \quad (24.4)$$



GAMBAR 24–1 Plot dari fungsi $g_\nu(\lambda)$ yang diberikan oleh Persamaan. (24.2). Ingat kembali dari Bab 23 bahwa $\lambda g_\nu(\lambda) = g_{\nu-1}(\lambda)$ dan $g_\nu(1) = \zeta(\nu)$, fungsi Riemann zeta. $g_{1/2}(1) = \infty$ jadi $g_{3/2}(\lambda)$ memiliki kemiringan tak hingga di $\lambda = 1$.

Karena $n_Q(T) \propto T^{3/2}$, sisi kanan Persamaan. (24.4) menjadi lebih kecil saat T berkurang. Oleh karena itu, untuk nilai $n = N/V$ tertentu, terdapat suhu kritis T_c di bawahnya yang tidak dapat menampung semua partikel. Suhu ini memuaskan

$$n = g_0 \left(\frac{mk_B T_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(1). \quad (24.5)$$

Ini menimbulkan masalah karena kita harus menampung semua partikel, bahkan pada suhu rendah! Untuk $T < T_c$, Eq. (24.3) tidak bisa benar dan harus diubah.

Sumber masalah ini terkait dengan perkiraan yang dibuat dalam konversi jumlah menjadi integral. Karena itu kami kembali ke Persamaan. (23.5) untuk boson yang kami tulis di formulir

$$N = \sum_{\epsilon} \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\beta\epsilon) - 1}. \quad (24.6)$$

Pengujian penjumlahan ini menunjukkan bahwa suku yang muncul dari $\epsilon = 0$ menyumbang sejumlah partikel

$$N_0 = g_0 \frac{1}{\lambda^{-1} - 1} = g_0 \frac{\lambda}{1 - \lambda}. \quad (24.7)$$

Karena $\lambda \rightarrow 1$ suku ini menjadi tak terhingga, jadi untuk λ sangat sedikit kurang dari 1 tidak dapat diabaikan. Jika dijumlahkan di Persamaan. (24,7) diubah menjadi integral, seperti yang dilakukan untuk mendapatkan Persamaan. (24.4), integral itu tidak akan terpengaruh dengan menghilangkan satu titik, jadi itu tidak akan mencakup dengan benar suku hampir tunggal yang diberikan oleh Persamaan. (24.7). Jadi, sisi kanan Persamaan. (24.4) hanya menyumbang jumlah N_e partikel dalam keadaan tereksitasi. Ini bukan masalah untuk $T > T_c$ tetapi untuk $T < T_c$ kita harus menjelaskan secara eksplisit partikel yang telah "terkondensasi" menjadi keadaan dasar.

Dengan demikian, kami mengganti Persamaan. (24.4) oleh

$$N = N_0 + N_e = g_0 \frac{\lambda}{1 - \lambda} + V g_0 n_Q(T) g_{3/2}(1); \quad T < T_c. \quad (24.8)$$

Oleh karena itu, konsentrasi partikel dalam keadaan tereksitasi

$$n_e := \frac{N_e}{V} = g_0 n_Q(T) g_{3/2}(1) = g_0 \left(\frac{mk_B T_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(1); \quad T < T_c \quad (24.9)$$

Memecahkan Persamaan. (24,7) untuk λ memberi

$$\lambda = \left[1 + \frac{g_0}{N_0} \right]^{-1} \quad (24.10)$$

Tampaknya ada ketidakkonsistenan antara Persamaan. (24.5) dan (24.7) karena alasan berikut: λ telah ditetapkan sama dengan 1 dalam argumen $g_{3/2}$ di kedua Persamaan. (24.5) dan (24.8). Tapi Persamaan. (24.5) didasarkan pada $N_0 = 0$ dan ini akan membutuhkan $\lambda = 0$ menurut Persamaan. (24.7)! Argumen ini ternyata salah karena N_0 tidak pernah nol, tetapi masih dapat diabaikan sehubungan dengan N . Semua yang kita butuhkan untuk Persamaan. (24.5) yang harus dipertahankan untuk penentuan T_c adalah $N_0 \ll N$. Misalnya, $N_0 = 10^{-6}N$. Kemudian Persamaan. (24.10) menjadi

$$\lambda = \left[1 + \frac{g_0}{10^{-6}N} \right]^{-1} \approx 1 - \frac{g_0}{10^{-6}N} \approx 1 \quad (24.11)$$

untuk nilai N yang cukup besar. Seseorang mungkin mengharapkan $N \sim 10^{23}$, tetapi bahkan untuk sampel yang sangat kecil sehingga $N \sim 10^{12}$, λ kurang dari 1 oleh beberapa bagian dalam sejuta. Jadi kita dapat dengan aman menetapkan $\lambda = 1$ dalam $g_{3/2}(\lambda)$ sambil membiarkannya menjadi variabel yang sangat mendekati 1 dalam Persamaan. (24.7) dan (24.8). Dalam hal potensi kimia, Persamaan. (24.11) akan menjadi

$$\mu \approx -k_B T \frac{g_0}{10^{-6}N}, \quad (24.12)$$

yang berarti potensial kimianya negatif dan sangat sedikit lebih kecil dari nol¹. Jika N_0 dihitung untuk semua N , persamaan berbentuk Persamaan. (24.11) dan (24.12) akan berlaku tetapi tanpa faktor 10^{-6} . Maka λ akan semakin mendekati 1 dan μ akan semakin mendekati 0.

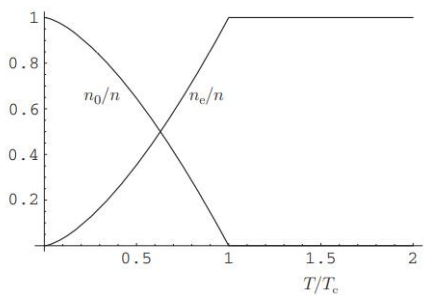
Persamaan Pembagi. (24.9) oleh Persamaan. (24.5) dan menunjukkan konsentrasi partikel dalam keadaan dasar dengan $n_0 = N_0 / V$, kita memperoleh

$$n_e = n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (24.13)$$

Dan

$$n_0 = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (24.14)$$

¹Energi keadaan dasar disetel sama dengan 0 untuk kenyamanan. Jika tidak, μ akan sedikit lebih kecil dari energi keadaan dasar ϵ_0 .



GAMBAR 24-2 Plot fraksi kondensat, n_0 / n terkait dengan keadaan dasar, dan fluida normal, n_e / n yang terkait dengan keadaan tereksitasi, sebagai fungsi T / T_c menurut Persamaan. (24.13) dan (24.14).

Konsentrasi (kepadatan jumlah) n_e dan n_0 ditunjukkan secara grafis pada Gambar 24-2. Untuk pengobatan yang tepat yang sesuai dengan hasil saat ini dalam batas termodinamika, lihat Pathria dan Beale [9, Lampiran F].

24.2 Fungsi Termodinamika

Untuk menentukan fungsi termodinamika untuk $T \leq T_c$, kita kembali ke jumlah di Persamaan. (23.3) untuk $a = -1$ dan akan secara eksplisit untuk suku $\epsilon = 0$ di $\ln Z$, yaitu,

$$\ln Z = -g_0 \ln (1 - \lambda). \quad (24.15)$$

Istilah ini menyumbang sejumlah

$$K_0 = g_0 k_B T \ln (1 - \lambda) \quad (24.16)$$

ke Kramers potensial K yang harus ditambahkan ke bagian K yang berasal dari keadaan tereksitasi, dihitung dengan mengubah jumlah tersebut menjadi integral. Secara eksplisit,

$$K = K_0 + k_B T V g_0 n_Q(T) \frac{1}{\Gamma(3/2)} \int_0^\infty \ln (1 - \lambda e^{-u}) u^{1/2} du. \quad (24.17)$$

Setelah integrasi dengan bagian, seperti pada Persamaan. (23.17), ini menjadi

$$K = K_0 - k_B T V g_0 n_Q(T) g_{5/2}(\lambda). \quad (24.18)$$

Untungnya, K_0 dapat diabaikan kecuali untuk perhitungan N , yang telah kita pertimbangkan.² Misalnya, karena $K = -pV$, istilah K_0 akan menghasilkan tekanan berlebih

$$p_0 = -\frac{k_B T}{V} g_0 \ln(1 - \lambda) \quad (24.19)$$

² Perhatikan bahwa $-(\partial K_0 / \partial \mu)_{T,V} = \lambda (\partial \ln Z_0 / \partial \lambda)_{\beta, V} = g_0 \lambda / (1 - \lambda) = N_0$ sesuai dengan Persamaan (24.7).

di atas dan di atas tekanan yang diberikan oleh Persamaan. (23.18) untuk boson, yaitu

$$p = k_B T g_0 n_Q(T) g_{5/2}(\lambda). \quad (24.20)$$

Tapi dari Persamaan. (24.10) tekanan berlebih ini

$$p_0 = \frac{k_B T}{V} g_0 \ln[(N_0/g_0) + 1]. \quad (24.21)$$

Karena $V \propto N$, suku ini berorde $N^{-1} \ln N$ dan harus diabaikan dalam batas termodinamika dari N besar. Jadi kita punya

$$p = g_0 n_Q(T) k_B T g_{5/2}(\lambda); \quad T > T_c \quad (24.22)$$

Dan

$$p = g_0 n_Q(T) k_B T g_{5/2}(1); \quad T \leq T_c \quad (24.23)$$

Perhatikan terutama Persamaan itu. (24.23) menunjukkan bahwa p hanya bergantung pada T , tidak bergantung pada n .

$$p = n k_B T \frac{g_{5/2}(\lambda)}{g_{3/2}(\lambda)}; \quad T > T_c \quad (24.24)$$

Tapi

$$p = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} n k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = n_e k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}; \quad T \leq T_c \quad (24.25)$$

Persamaan (24.25) menunjukkan bahwa kondensat tidak memberikan kontribusi terhadap tekanan. Boson dalam keadaan dasar, yang disebut kondensat, tidak memberikan tekanan. Seperti tertulis, Persamaan. (24.25) tampaknya bergantung pada n , sehingga bertentangan Persamaan. (24.23), tetapi harus diingat bahwa $T^{3/2} c$ sebanding dengan n , sehingga n benar-benar membatalkan dalam Persamaan. (24.25) (lihat Persamaan (24.9)).

Pertimbangan serupa berkaitan dengan energi internal dan entropi, meskipun perhitungannya lebih rumit karena harus terlebih dahulu mengambil turunan. Untuk energi dalam, situasinya cukup sederhana karena keadaan dasar memiliki energi nol sehingga kondensat tidak berkontribusi (lihat Persamaan (23.6)). Hal ini dapat dilihat secara lebih formal dengan menuliskan $q = \ln Z = -\beta K$ yang mengarah ke

$$q = q_0 + V g_0 n_Q(T) g_{5/2}(\lambda), \quad (24.26)$$

dengan $q_0 = -g_0 \ln(1 - \lambda)$. Kemudian dari $U = -(\partial q / \partial \beta)_{\lambda}$, kita melihat bahwa q_0 tidak memberikan kontribusi dan suku kedua memberikan

$$U = \frac{3}{2} k_B T V g_0 n_Q(T) g_{5/2}(\lambda) \quad (24.27)$$

dalam perjanjian dengan Persamaan. (23.14). Jadi kepadatan energinya,

$$u_v = \frac{3}{2} n k_B T \frac{g_{5/2}(\lambda)}{g_{3/2}(\lambda)}; \quad T > T_c \quad (24.28)$$

Tapi

$$u_v = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{3}{2} n k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = \frac{3}{2} n_e k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}; \quad T \leq T_c \quad (24.29)$$

Kami melihat bahwa kondensat tidak memberikan kontribusi energi internal untuk $T < T_c$. Oleh karena itu, $p = (2/3) u_v$ berlaku pada semua suhu.

Terakhir, kontribusi K_0 terhadap entropi adalah

$$S_0 = -\left(\frac{\partial K_0}{\partial T}\right)_{\mu,V} = -g_0 k_B [\ln(1 - \lambda) + \frac{\lambda \ln \lambda}{1 - \lambda}] \quad (24.30)$$

Mengingat Persamaan. (24.10), ini menjadi

$$S_0 = k_B g_0 \{ \ln [(N_0/g_0)+1] + (N_0/g_0) \ln [1+(g_0/N_0)] \}. \quad (24.31)$$

Asalkan N_0 adalah pecahan yang wajar dari N , kita memiliki $g_0/N_0 \ll 1$ di mana $(N_0/g_0) \ln [1 + (g_0/N_0)] \approx 1$; istilah yang tersisa di Persamaan. (24.31) berorde $\ln N$ dan juga dapat diabaikan dalam batas termodinamika. Jadi,

$$S = k_B V g_0 n_Q(T) [(5/2) g_{5/2}(\lambda) - \ln \lambda g_{3/2}(\lambda)], \quad (24.32)$$

dalam perjanjian dengan Persamaan. (23.24). Hasil ini juga dapat dinyatakan dalam kerapatan bilangan, menghasilkan kerapatan entropi

$$s_V = k_B n \left[\frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(\lambda)}{g_{3/2}(\lambda)} - \ln \lambda \right]; \quad T > T_c, \quad (24.33)$$

Tapi

$$s_V = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} n k_B \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = n_e k_B \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}; \quad T \leq T_c. \quad (24.34)$$

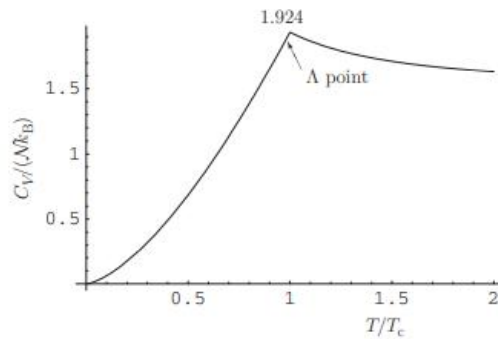
Kami mengamati bahwa boson dalam kondensat tidak memberikan kontribusi terhadap entropi

Untuk $T > T_c$ kapasitas panas masih diberikan oleh Persamaan. (23.47) atau (23.48) untuk $a = -1$, in yang menjadi kasus terakhir...

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \left\{ \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(\lambda)}{g_{3/2}(\lambda)} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(\lambda)}{g_{1/2}(\lambda)} \right\}; \quad T > T_c, \quad (24.35)$$

Akan salah, bagaimanapun, menggunakan Persamaan. (23.47) (atau Persamaan (23.48) yang diturunkan darinya) untuk $T \leq T_c$ karena Persamaan. (23.47) didasarkan pada turunan suhu dari Persamaan. (23.13) yang tidak lagi valid. Hasil yang benar dapat diperoleh dengan membedakan Persamaan. (24.29) atau (24.34) terhadap T pada konstanta N untuk mendapatkan

$$C_V = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} N k_B \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = N_e k_B \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}; \quad T \leq T_c \quad (24.36)$$



GAMBAR 24–3 Kapasitas kalor $C_V / (N k_B)$ dari fluida Bose ideal sebagai fungsi dari T / T_c . Untuk $T \rightarrow \infty$, $C_V / (N k_B) = 3/2$, nilai gas ideal klasik. Kurva menyerupai huruf dan puncak kurva, yang sekitar 28% lebih tinggi dari nilai klasik, terjadi pada titik lambda di mana $T = T_c$. Kapasitas panas He4 menunjukkan perilaku yang sama, meskipun ini bukan merupakan fluida Bose yang ideal.

Karena $g_{1/2}(1) = \infty$, Persamaan. (24,35) untuk $T = T_c$ menghasilkan hasil yang sama seperti Persamaan. (24.36), jadi C_V kontinu di T_c . Di sisi lain, kemiringannya terputus-putus di T_c , seperti yang diilustrasikan pada Gambar 24–3. Kurva C_V versus T menyerupai huruf tersebut. Karena puncak kurva sesuai dengan suhu kondensasi, transisi yang sesuai dalam cairan He⁴ dikatakan terjadi pada "**titik lambda**," meskipun atom He4 memiliki gaya tarik dan hanya didekati secara kasar oleh gas Bose ideal. Dievaluasi pada massa jenis cairan He⁴, $T_c \approx 3$ K; namun, **transisi lambda** dalam cairan He⁴ terjadi pada sekitar 2,17 K.

Persamaan (24.25), (24.29), dan (24.34) menunjukkan secara eksplisit bahwa boson yang "terkondensasi" dalam keadaan dasar tidak berkontribusi pada tekanan, energi internal, atau entropi. Hal ini menunjukkan bahwa di bawah T_c fluida Bose yang ideal berperilaku seperti campuran dua "fasa", **kondensat tidak aktif** yang terkait dengan keadaan dasar dan fluida normal yang terkait dengan keadaan

tereksitasi. Ketika suhu diturunkan dari T_c ke $T = 0$, hal ini seolah-olah terjadi "**transisi fase**" dari fluida normal ke kondensat. Untuk diskusi singkat tentang helium cair serta superfluiditas, lihat Kittel dan Kroemer [6, hal. 20] dan Pathria dan Beale [9, hal. 108.215].

Dari persamaan Euler, seseorang memiliki

$$N\mu = U - TS + pV. \quad (24.37)$$

Memasukkan Persamaan. (24.25), (24.29), dan (24.34) menjadi Persamaan. (24.37) mengarah ke $\mu = 0$ untuk $T \leq T_c$, yang hanya mendekati benar. Faktanya, μ dapat ditemukan dari Persamaan. (24.10) menjadi

$$\mu = -k_B T \ln \left(1 + \frac{g_0}{N_0} \right), \quad (24.38)$$

yang negatif dan sangat mendekati nol karena g_0 berorde 1 dan N_0 berorde N , bahkan jika dapat diabaikan dibandingkan dengan N , katakanlah $10^{-6}N$. Lihat argumen sehubungan dengan Persamaan. (24.12) untuk detail lebih lanjut.

24.2.1 Kapasitas Panas pada Tekanan Konstan

Di atas T_c , kapasitas panas pada tekanan konstan dapat dihitung dengan diferensiasi entalpi H pada konstanta N dan p . Pertama-tama, kami punya

$$H = U + pV = U + (2/3) U = (5/3) U \quad (24.39)$$

dan kita bisa menggunakan Persamaan. (24.28) untuk diperoleh U

$$C_p = \frac{5}{2} N k_B \left\{ \frac{g_{5/2}(\lambda)}{g_{3/2}(\lambda)} + \frac{g_{3/2}(\lambda) g'_{5/2}(\lambda) - g_{5/2}(\lambda) g'_{3/2}(\lambda)}{[g_{3/2}(\lambda)]^2} T \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{N,p} \right\}, \quad (24.40)$$

dimana bilangan prima menunjukkan turunan. Diferensiasi Persamaan. (24.22) menahan p konstan kemudian mengarah ke

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{N,p} = - \frac{5}{2T} \frac{g_{5/2}(\lambda)}{g'_{5/2}(\lambda)}. \quad (24.41)$$

Kita ingat bahwa $g'_{5/2}(\lambda) = \lambda^{-1} g_{3/2}(\lambda)$ dan $g'_{3/2}(\lambda) = \lambda^{-1} g_{1/2}(\lambda)$. Kemudian substitusi Persamaan. (24.41) menjadi Persamaan. (24.40) mengarah ke

$$C_p = \frac{5}{2} N k_B \left\{ \frac{[g_{5/2}(\lambda)]^2}{[g_{3/2}(\lambda)]^2} + \frac{g_{1/2}(\lambda)}{g_{3/2}(\lambda)} - \frac{3}{2} \frac{g_{5/2}(\lambda)}{g_{3/2}(\lambda)} \right\}; T > T_c \quad (24.42)$$

Membagi dengan Persamaan. (24.35) kemudian hasil

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \frac{g_{5/2}(\lambda) g_{1/2}(\lambda)}{[g_{3/2}(\lambda)]^2}; T > T_c. \quad (24.43)$$

Untuk λ kecil, kita mendapatkan kembali hasil klasik $C_p / C_v = 5/3$ tetapi rasio ini meningkat dengan λ dan untuk $\lambda = 1$ kita mendapatkan $C_p / C_v = \infty$. Tentu saja kami tidak pernah mencapai $\lambda = 1$ seperti yang ditunjukkan oleh. (24.10), jadi rasionya tetap terbatas tetapi sangat besar. Dengan beberapa aljabar, Persamaan. (24.43) dapat ditulis ulang dalam formulir

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{4}{9} \frac{C_v}{N k_B} \frac{g_{1/2}(\lambda)}{g_{3/2}(\lambda)} \quad (24.44)$$

yang mengarah ke

$$\frac{C_p - C_v}{N k_B} = \frac{4}{9} \left(\frac{C_v}{N k_B} \right)^2 \frac{g_{1/2}(\lambda)}{g_{3/2}(\lambda)}. \quad (24.45)$$

Persamaan (24.45) menunjukkan bahwa $C_p > C_v$ seperti yang diharapkan.

Untuk $T \leq T_c$, kita lihat dari Persamaan. (24.25) bahwa p hanya bergantung pada T . Jadi dalam pendekatan $\lambda = 1$ yang melekat dalam persamaan ini, konstanta p menuntut konstanta T . Sebaliknya, energi U dan entalpi $H = U + pV = (5/3) U = (5/2) pV$ bergantung pada T dan V atau sebaliknya, pada p

dan V . Oleh karena itu, pada konstanta p dan T , H dapat berubah secara linier dengan V . Dengan kata lain, pada konstanta p seseorang dapat menambah atau kurangi panas dari sistem dengan mengubah V dan sistem tetap pada konstanta T . Oleh karena itu, sistem berperilaku seolah-olah memiliki kapasitas panas tak terbatas C_p . Kesimpulan yang sama akan dicapai jika kita menghubungkan panas $= T S$ dengan perubahan entropi S , karena dengan Persamaan. (24.34) kita melihat bahwa S juga sebanding dengan V pada konstanta T . Dalam hal apapun, ketika panas ditambahkan ke sistem pada konstanta p dan T , jumlah kondensat N_0 berubah. Ini menjadi lebih jelas jika kita menggunakan Persamaan. (24.5) untuk menulis ulang Persamaan. (24.14) dalam bentuk eksplisit

$$N_0 = N - V g_0 \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(1). \tag{24.46}$$

Ketika panas ditambahkan ke sistem dengan meningkatkan V pada konstanta p dan T , kita melihat bahwa N_0 berkurang secara linier dengan V hingga $N_0 = 0$, di mana sistem akan memiliki volume kritis V_c

$$V_c = \frac{N}{g_0 g_{3/2}} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2}. \tag{24.47}$$

Degenerasi Gas Fermi

Dalam bab ini, kami memeriksa lebih detail perilaku gas Fermi ideal. Bahkan untuk suhu mendekati nol mutlak, prinsip pengecualian Pauli memaksa fermion menjadi tinggi keadaan energi, dan gas dikatakan merosot. Akibatnya, suhu naik menyebabkan hanya perubahan kecil dalam penggunaan status energi yang lebih tinggi. Ini menimbulkan sebuah kapasitas panas yang jauh lebih kecil daripada gas klasik. Ini dan fenomena lainnya diilustrasikan untuk model sederhana logam di mana elektron valensinya diperlakukan sebagai gas Fermi ideal. Di hadapan medan magnet, dua keadaan spin setiap elektron memiliki energi berbeda yang menimbulkan perilaku magnet lemah yang dikenal sebagai paramagnetisme Pauli. Medan magnet juga mempengaruhi keadaan nonspin, yang menimbulkan kelemahan Diamagnetisme Landau. Jika dipanaskan dengan cukup, beberapa elektron dapat mengatasi suatu energy penghalang dan meninggalkan logam, fenomena yang dikenal sebagai emisi termionik. Jika eksternal medan listrik diterapkan, penghalang energi ini dapat dikurangi dan emisi termionik dapat dikurangi ditingkatkan. Emisi elektron juga dapat ditingkatkan dengan radiasi, efek fotolistrik. Terakhir, kami memeriksa semikonduktor yang memiliki kepadatan status kuantum elektron tunggal dipisahkan oleh wilayah energi terlarang yang dikenal sebagai celah pita. Status tersebut berkaitan dengan elektron dalam potensi periodik efektif yang menyumbang kira-kira untuk interaksi dengan kisi. Dengan kenaikan suhu, beberapa elektron dapat tereksitasi ke keadaan di atas celah pita itu, menghasilkan peningkatan mobilitas elektron secara keseluruhan dan ditingkatkan konduktivitas listrik. Menambahkan sejumlah kecil kotoran ke logam semacam itu, sebuah proses dikenal sebagai doping, dapat menyebabkan perubahan besar pada cara elektron tereksitasi secara termal semikonduktor.

25.1 Gas Fermi Ideal pada Suhu Rendah

Untuk gas Fermi yang ideal, okupansi rata-rata $f_{FD}(\epsilon)$ (lihat Persamaan (21.88)) dari orbital ϵ diberikan

dengan jumlah yang dibatasi :

$$0 \leq \frac{1}{\lambda^{-1}e^{\beta} + 1} = \frac{1}{\exp \beta(\epsilon - \mu) + 1} \leq 1 \quad (25.1)$$

Untuk gas Bose ideal, okupansi rata-rata yang sesuai menjadi tak terhingga untuk $\epsilon = 0$ sebagai $\lambda \rightarrow 1$ Namun untuk fermion, $\lambda = e^{\beta\mu}$ dapat berupa bilangan positif apa saja, jadi $0 \leq \lambda \leq \infty$. Khususnya, ketika seseorang tidak harus memperhitungkan keadaan dasar secara eksplisit, jadi konversi dari jumlah ke integral tidak menimbulkan masalah. Karena itu, untuk fermion tidak ada yang kritis suhu, seperti suhu kondensasi T_c untuk boson.

Pada semua suhu (lihat Bagian 23.1 dan Persamaan (23.13) dengan $f_v(\lambda) = h_v(\lambda, 1)$, maka kerapatan partikel $n = \frac{N}{V}$ dapat ditulis dalam bentuk,

$$n = g_0 n_Q(T) f_{\frac{3}{2}}(\lambda) \quad (25.2)$$

yang dapat dianggap sebagai persamaan implisit untuk $\mu(n,T)$ dengan nilai n yang ditentukan. Pada fungsi $f_{\frac{3}{2}}(\lambda)$ tidak dibatasi sebagai $\lambda \rightarrow \infty$. Seperti yang akan kita lihat nanti adalah $f_{\frac{3}{2}}(\lambda) \rightarrow \frac{(\ln \lambda)^{\frac{3}{2}}}{r(\frac{5}{2})} = \frac{(\beta\mu)^{3/2}}{\lambda}$ sebagai $\lambda \rightarrow \infty$. jadi hasil kali $n_Q(T)f_{\frac{3}{2}}(\lambda)$ menjadi independen dari T dan sebanding dengan $\mu^{3/2}$ sebagai $T \rightarrow 0$. Ini mengarah ke persamaan untuk $\mu(n,0)$ potensial kimia pada suhu nol, yang dikenal sebagai energi Fermi, $\varepsilon_f \equiv \mu(n,0)$. Batas $T = 0$ yang sama ini dapat dieksplorasi dengan cara dasar dengan kembali ke penjumlahan (lihat Persamaan (21.89)) yang mengarah ke Persamaan. (25.2), yaitu

$$N = g_0 \sum_E \frac{1}{\exp \beta(\varepsilon - \mu) + 1} \quad (25.3)$$

Dimana $g_0 = 2s + 1$ adalah degenerasi akibat spin yang merupakan bagian integral dari fermion. Jadi, prima pada penjumlahan berarti bahwa seseorang harus mengecualikan degenerasi g_0 karena spin. Sebagai $T \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty$ sehingga $\mu \rightarrow \varepsilon_f$ itu hanya bergantung pada n . Jadi, $f_{FD}(\varepsilon)$ menjadi fungsi langkah dengan formulir

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\exp \beta(\varepsilon - \mu) + 1} = \begin{cases} 1, & \text{jika } \varepsilon < \varepsilon_f \\ 0, & \text{jika } \varepsilon > \varepsilon_f \end{cases} \quad (25.4)$$

Dengan kata lain, semua state untuk $\varepsilon < \varepsilon_f$ penuh dan semua state untuk $\varepsilon > \varepsilon_f$ kosong. Jadi untuk $T = 0$, Persamaan. (25.3) mengambil bentuk sederhana:

$$N = g_0 \sum_{\varepsilon < \varepsilon_f} 1 \quad (25.5)$$

Untuk partikel bebas dan kondisi batas periodik, kita tahu bahwa $\varepsilon = \frac{h^2 k^2}{2m}$ dan keadaan kuantum didistribusikan secara seragam dalam ruang \mathbf{k} dengan kerapatan atau massa jenis $V/(2\pi)^3$. Karena itu, kita hanya perlu menghitung volume dalam ruang \mathbf{k} yang mana $\varepsilon < \varepsilon_f$, dikenal sebagai volume **bidang Fermi**. Secara khusus,

$$N = g_0 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_f} 4\pi k^2 dk = g_0 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_f^3 \quad (25.6)$$

dimana **bilangan gelombang Fermi** k_f memenuhi $\varepsilon_f = \frac{h^2 k_f^2}{2m}$. Sehingga didapatkan

$$k_f = (6\pi^2 n / g_0)^{1/3} \quad (25.7)$$

Dan

$$\varepsilon_f = \frac{h^2}{2m} (6\pi^2 n / g_0)^{2/3} \quad (25.8)$$

Pada $T = 0$, energi juga mudah dihitung karena faktor ε dapat dimasukkan ke dalam jumlah dalam Persamaan. (25.5) untuk mendapatkan

$$U_0 = g_0 \sum_{\varepsilon < \varepsilon_f} \varepsilon = g_0 \frac{h^2}{2m} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_f} 4\pi k^2 dk = \frac{3}{5} N \varepsilon_f \quad (25.9)$$

Menurut Persamaan. (23.18), tekanannya adalah dua pertiga dari kepadatan energi di semua suhu, jadi tekanannya pada $T = 0$, dan memberikan

$$\rho_0 = \frac{2}{5} n \varepsilon_f \quad (25.10)$$

Singkatnya, pada $T = 0$, fermion dipaksa oleh prinsip pengecualian Pauli untuk diisi keadaan energi terendah yang dapat menampung semuanya. Jadi, semua negara bagian hingga Energi fermi ε_f terisi dan semua kondisi di atas energi tersebut kosong. Ini memaksa pendudukan negara energi tinggi menghasilkan energi kumulatif yang diberikan oleh Persamaan. (25.9) dan sesuai tekanan yang diberikan oleh Persamaan. (25.10).

Seseorang juga dapat menentukan suhu Fermi

$$T_F := \frac{\varepsilon_F}{k_B} = \frac{h^2}{2mk_B} (6\pi^2 n/g_0)^{2/3} \quad (25.11)$$

Ini dapat ditulis ulang dalam formulir

$$n = g_0 \left(\frac{mk_B T_F}{2h^2} \right)^{3/2} \frac{4}{3\pi^{1/2}} \quad (25.12)$$

yang sangat mirip dengan Persamaan. (24.5) untuk suhu kritis T_c dari gas Bose yang ideal. Namun, tekankan bahwa T_F bukanlah temperatur kritis, melainkan temperatur itu mencirikan sejauh mana fermion pada $T = 0$ dipaksa menjadi keadaan tereksitasi oleh Prinsip pengecualian Pauli.

Sebuah kata tentang besaran relatif T_F dan T_C relevan. Jika kita mempertimbangkan fermion atau boson yang memiliki massa jenis dan massa yang sebanding, katakanlah massa He^3 (sebuah fermion dengan spin setengah integral) dan He^4 (boson dengan spin integral), besarnya T_F dan T_C akan sebanding. Seperti yang kita lihat sebelumnya, T_c biasanya beberapa K derajat kerapatan He^4 dekat transisi lambda. Tapi elektron adalah fermion dan electron massa sekitar 1836 kali lebih kecil dari massa proton. Oleh karena itu, untuk elektron bebas gas dalam logam pada kerapatan biasanya, T_F biasanya 50.000 K derajat. Dalam kasus seperti itu, satu memiliki $T \ll T_F$ untuk suhu yang diinginkan. Kita akan melihat gas Fermi pada suhu $T > 0$ tetapi $T \ll T_F$ menampilkan karakteristik yang sangat mirip dengan gas Fermi pada $T = 0$ kecuali sebagian kecil $\sim \frac{T}{T_F}$ elektron sekarang dalam keadaan tereksitasi. Akibatnya, menjadi gas Fermi pada $T \ll T_F$ biasanya disebut sebagai gas Fermi yang mengalami degenerasi. Kondisi ekuivalen untuk a merosot gas Fermi karena itu $\beta\mu \gg 1, \lambda \gg 1$ atau $\frac{n}{n_Q(T)} \gg 1$.

Sebelum meninggalkan bagian ini, perlu ditunjukkan bahwa integral dalam Persamaan. (25.6) dan (25.9) juga bisa ditulis sebagai integral di atas ε dengan menyatakan $k = \sqrt{2m\varepsilon}/h$ dan kemudian menggunakan $dk = \left(\frac{\partial k}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon$. Hal ini menyebabkan kepadatan keadaan bentuk yang intensif.

$$g(\varepsilon) := \frac{G(\varepsilon)}{V} := \frac{g_0}{2} \frac{m}{h^2 \pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F} \right)^{1/2} \quad (25.13)$$

Di sini, $G(\varepsilon)d\varepsilon$ adalah banyaknya keadaan, termasuk spin, dengan energi antara ε dan $\varepsilon + d\varepsilon$ juga $g(\varepsilon)d\varepsilon$ adalah jumlah status per satuan volume dalam interval yang sama. Kemudian

$$n = \int_0^{\lambda_F} g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (25.14)$$

Kerapatan energinya adalah

$$uv(T = 0) = \int_0^{\lambda_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{5} n \varepsilon_F \quad (25.15)$$

25.2 Model Elektron Bebas dari Logam

Sebagai contoh gas Fermi ideal dengan spin $s = \frac{1}{2}$, kita memperlakukan model elektron bebas dari logam. Menurut model ini, setiap atom menyumbang elektron valensi z ke laut elektron yang dibagi oleh inti ion yang tersisa. Interaksi antar valensi elektron serta interaksi dengan inti ion hanya diperlakukan secara rata-rata. Secara khusus, seseorang mengasumsikan bahwa setiap elektron valensi mengalami potensial efektif yang konstan (dan disetel sama dengan nol untuk kenyamanan) di dalam logam. Potensi di luar logam diasumsikan cukup besar sehingga elektron terbatas pada volume V dari logam. Jadi, setiap elektron valensi berperilaku seolah-olah bebas tetapi terbatas pada kotak volume V . Kita akan melihat bahwa elektron valensi merupakan gas yang sangat padat, biasanya 1000-10.000 kali lebih padat daripada gas klasik, jadi efek kuantum penting. Meskipun model elektron bebas cukup naif, ia bekerja cukup baik untuk beberapa elemen, terutama alkali metal.

Statistik kuantum dari gas elektron tersebut diatur oleh Fermi-Dirac fungsi distribusi Persamaan. (25.1). Rincian kuantitatif untuk $K_B T \ll \varepsilon_F$ ditangani secara seri ekspansi dalam $K_B T / \mu$ karena Sommerfeld. Kita akan melihat bahwa μ bergantung sangat lemah pada T , jadi akhirnya hasil untuk μ dan uV dapat dinyatakan sebagai ekspansi seri dalam $\frac{K_B T}{\varepsilon_F} = T/T_F$. Model elektron bebas logam ini adalah yang pertama menjelaskan mengapa gas elektron dalam sebuah logam hanya menyumbang sebagian kecil dari kapasitas panas yang akan dihasilkan gas klasik.

Kami memperkirakan jumlah kerapatan gas elektron dalam logam. Pertimbangkan kubik sederhana kisi dengan konstanta kisi $a = 2,5 \text{ \AA}$ dan hanya satu elektron valensi per sel satuan. Untuk jumlah n elektron bebas per satuan volume adalah

$$n \sim \frac{1}{a^3} \sim \frac{1}{(2.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3)} \sim 6.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \quad (25.16)$$

Ini harus dibandingkan dengan jumlah kerapatan n_c dari gas ideal klasik pada standar suhu dan tekanan, di mana satu sol menempati 22,4 l. Jadi,

$$n_c \sim \frac{6.02 \times 10^{23}}{(22.4 \times 10^4 \text{ cm}^3)} \sim 2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (25.17)$$

Kita melihat bahwa gas elektron memiliki kerapatan bilangan sekitar 1000 kali lipat a gas klasik. Untuk $T = 273 \text{ K}$, kita temukan konsentrasi kuantum $n_Q = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sim 1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ untuk elektron dan $2.4 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ untuk hidrogen. Jadi, $n \gg n_Q$ untuk elektron, yang diharapkan berperilaku seperti gas kuantum padat; namun, untuk hydrogen $n \ll n_Q$ sehingga berperilaku seperti gas klasik. Untuk $n \sim 6.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, kita memiliki $k_F \sim 1.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ yang sesuai dengan panjang gelombang Fermi $\lambda_F \sim \frac{2\pi}{k_F} \sim 5.7 \times 10^{-8} \text{ cm}$ yang mana sebanding dengan konstanta sebuah kisi. Energi Fermi $\varepsilon_F \sim 7.7 \times 10^{-12} \text{ erg} \sim 4.4 \text{ eV}$, yang sesuai dengan suhu Fermi $T_F = \varepsilon_F / k_B$. Perkiraan numerik ini adalah nilai-nilai tipikal; untuk nilai aktual bahan yang diberikan, lihat tabel 2.1 dari Ashcroft dan Mermin [58, hal. 28]. Bagaimanapun, penting untuk diketahui bahwa untuk suhu T praktis untuk logam, seseorang memiliki $T \ll T_F$, jadi hanya sebagian kecil $\sim k_B T / \varepsilon_F = T / T_F$ dari yang bebas elektron diaktifkan secara termal sehubungan dengan tingkat energinya untuk $T = 0$. Termal ini aktivasi diatur oleh fungsi distribusi Fermi-Dirac, seperti yang dibahas di bagian selanjutnya.

Untuk saat ini, kita akan mengasumsikan bahwa tidak ada medan magnet, sehingga setiap keadaan sesuai ke nilai tertentu \mathbf{k} adalah dua kali lipat merosot karena spin. Kemerosotan ini sudah terjadi telah dimasukkan dalam $g(\varepsilon)$ yang diberikan oleh Persamaan. (25.13) dengan $g_0 = 2$.

25.3 Aktivasi Termal Elektron

Populasi orbital elektronik untuk $T > 0$ diatur oleh distribusi Fermi-Dirac fungsi (lihat Persamaan (21.88)),

$$f_{FD(\varepsilon)} = \frac{1}{\exp [(\varepsilon - \mu) / k_B T] + 1} \quad (25.18)$$

dimana μ adalah potensial kimianya. Fungsi distribusi $f_{FD(\varepsilon)}$ ini menghasilkan rata-rata jumlah elektron dalam satu orbital yang memiliki energi ε . Potensi kimiawi di angka kepadatan n dan suhu T akan dihitung dari

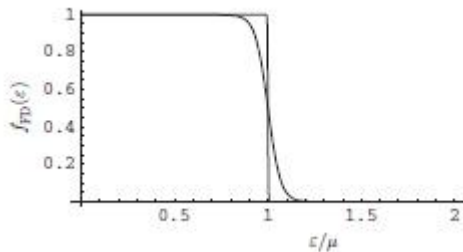
$$n = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_{FD(\varepsilon)} d\varepsilon \quad (25.18)$$

Kerapatan energy dalam memberikan

$$uv = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f_{FD(\varepsilon)} d\varepsilon \quad (25.19)$$

Persamaan bentuk Persamaan. (25.19) dan (25.20) akan bertahan bahkan jika $g(\varepsilon)$ untuk lebih model umum di mana elektron valensi tunduk pada satu elektron efektif potensial karena kisi kristal.

Sebagai $T \rightarrow 0$, Persamaan. (25.4) menunjukkan bahwa $f_{FD(\varepsilon)}$ adalah fungsi langkah seperti yang digambarkan dalam Gambar 25–1. Untuk $T > 0$ tapi tetap $T \ll T_F$ sudut fungsi langkah menjadi bulat seperti yang juga ditunjukkan pada Gambar 25–1. Dalam tiga dimensi, nilai μ menjadi sedikit lebih kecil dari ε_F untuk memenuhi Persamaan. (25.19), untuk alasan yang akan dibahas nanti, kami mencatat bahwa $f_{FD(\mu)} = \frac{1}{2}$, untuk $T > 0$.



GAMBAR 25–1 Plot dari fungsi distribusi Fermi-Dirac sebagai fungsi ε / μ untuk $T = 0$ (fungsi langkah) dan $T > 0$ tapi $T \ll T_F$ (kurva). Perhatikan bahwa μ juga bergantung pada T tetapi secara praktis sama dengan ε_F (lihat Persamaan (25.35)). Jadi $\mu/k_BT \gg 1$ tetapi $\mu/k_BT = 30$ dipilih untuk ilustrasi.

25.3.1 Ekspansi Sommerfeld

Untuk mengatasi Persamaan. (25.19) dan (25.20) dalam kasus umum $T > 0$ tapi $T \ll T_F$, kita memanfaatkan ekspansi karena Sommerfeld [65]. Salah satu integral ini berbentuk

$$I := \int_0^\infty w(\varepsilon)f(\varepsilon) \, d\varepsilon \tag{25.21}$$

Dimana, $w(\varepsilon)$ adalah $g(\varepsilon)$ atau $\varepsilon g(\varepsilon)$ Kami mendefinisikan fungsi bantu

$$H(\varepsilon) = \int_0^\infty w(\eta)d\eta \tag{25.22}$$

yang memiliki sifat $H(0) = 0$ dan

$$\frac{dH(\varepsilon)}{d\varepsilon} = w(\varepsilon) \tag{25.23}$$

Substitusikan kedalam persamaan (25.21) dan memberikan

$$I = \int_0^\infty \frac{dH(\varepsilon)}{d\varepsilon} f(\varepsilon)d(\varepsilon) = H(\varepsilon)f(\varepsilon)\Big|_0^\infty = \int_0^\infty H(\varepsilon) \left(-\frac{dH(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right) d(\varepsilon) \tag{25.24}$$

Suku pertama di sisi kanan Persamaan. (25.24) lenyap karena properti dari $H(\varepsilon)$ di batas bawah dan $f(\varepsilon)$ di batas atas. Fungsi $-df/d\varepsilon$ sangat memuncak dekat $\varepsilon = \mu$ dan hampir 0 di tempat lain karena bentuk $f(\varepsilon)$. Faktanya, sebagai $T \rightarrow 0$ itu cenderung menuju fungsi delta Dirac, $\delta(\varepsilon - \mu)$, yang merupakan turunan formal dari langkah satuan fungsi. Oleh karena itu kami menyadari bahwa $H(\varepsilon)$ hanya penting di sekitar $\varepsilon = \mu$, jadi kami perluas dalam deret pangkat dekat μ .

Untuk memudahkan kami membuat perubahan variabel menjadi $x := (\varepsilon - \mu)/k_BT$ yang memberi

$$I = \int_{-\mu/k_BT}^\infty H(\mu + xk_BT)(-df/dx)dx \tag{25.25}$$

Dimana,

$$-\frac{df}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{1}{e^x + 1} = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{1}{4 \cosh^2(\frac{x}{2})} \tag{25.26}$$

yang merupakan fungsi genap dari x . Kemudian kami memperluas H dalam deret Taylor

$$H(\mu + xk_BT) = H(\mu) + H'(\mu)xk_BT + \frac{1}{2!}H''(\mu)(xk_BT)^2 + ..., \tag{25.27}$$

di mana bilangan prima menunjukkan turunan sehubungan dengan argumen suatu fungsi. Kita mengganti Persamaan. (25.27) menjadi Persamaan. (25.25) dan lakukan integral di atas x . Batas bawah di Persamaan. (25.25) pada dasarnya adalah $-\infty$, jadi integral di atas pangkat ganjil x dapat diabaikan

menjadi unggulan perkiraan asimtotik. Integral atas pangkat genap dapat dilakukan secara analitik 1 yang menghasilkan=

$$I = H(\mu) + \frac{\pi^2}{6} w'(\mu) (k_B T)^2 + \dots, \quad (25.28)$$

dimana kita telah menggunakan $w'(\mu) = H''(\mu)$. Persamaan (25.19) dan (25.20) karenanya menjadi

$$n = \int_0^\mu g(\eta) d\eta + \frac{\pi^2}{6} w'(\mu) (k_B T)^2 + \dots, \quad (2.29)$$

$$uv = \int_0^\mu \eta g(\eta) d\eta + \frac{\pi^2}{6} [\mu g(\mu)]' (k_B T)^2 + \dots, \quad (2.30)$$

Sayangnya kami masih belum selesai karena Persamaan. (25.29) dan (25.30) tergantung pada μ yang mana fungsi T dan n masih belum diketahui. Oleh karena itu, kita memanfaatkan fakta bahwa $|\mu - \varepsilon F|$ lebih kecil dibandingkan dengan εF dan berkembang lagi untuk memperolehnya

$$n = \int_0^{\varepsilon F} g(\eta) d\eta + g(\varepsilon F)(\mu - \varepsilon F) + \frac{\pi^2}{6} g'(\varepsilon F) (k_B T)^2 + \dots, \quad (2.31)$$

$$uv = \int_0^{\varepsilon F} \eta g(\eta) d\eta + \varepsilon F g(\mu - \varepsilon F) + \frac{\pi^2}{6} [\varepsilon F g(\varepsilon F)]' (k_B T)^2 + \dots, \quad (2.32)$$

Menurut definisi energi Fermi, integral pertama dalam Persamaan. (25.31) sama dengan n . Karena itu, istilah yang tersisa di Persamaan. (25.31) harus lenyap, mengakibatkan

$$\mu - \varepsilon F = \frac{\pi^2}{6} \frac{g'(\varepsilon F)}{g(\varepsilon F)} (k_B T)^2 + \dots, \quad (25.33)$$

Persamaan (25.33) menunjukkan bahwa potensial kimia bergeser dari εF dengan jumlah yang kecil pada sebuah arah tanda ke $g'(\varepsilon F)$. Substitusi Persamaan. (25.33) menjadi Persamaan. (25.32) memberi

$$uv = \int_0^{\varepsilon F} \eta g(\eta) d\eta + \frac{\pi^2}{6} g(\varepsilon F) (k_B T)^2 + \dots, \quad (25.34)$$

yang hanya bergantung pada nilai g (bukan turunannya) pada energi Fermi. Istilah pertama dalam Persamaan. (25,34) hanyalah nilai uV pada $T = 0$ yang diberikan oleh Persamaan. (25.9).

Untuk model elektron bebas, dimana $g(\varepsilon)$ diberikan oleh Persamaan. (25.13), Persamaan. (25.33) dan (25.34) menjadi

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \varepsilon_F \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots, \quad (25.35)$$

$$uv = \frac{3}{5} \varepsilon_F n - \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 n + \dots, \quad (25.36)$$

Oleh karena itu, potensial kimia (kadang disebut tingkat Fermi) berbeda dari Energi fermi εF kecuali pada $T = 0$.

Pergeseran potensial kimia relatif terhadap energi Fermi dapat dipahami dengan mencatat bahwa fungsi Fermi-Dirac diberikan oleh Persamaan. (25.18) dapat ditulis dalam formulir.

$$f_{FD} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh [\beta(\varepsilon - \mu)/2] \quad (25.37)$$

Jadi untuk $T > 0$ tetapi $T \ll T_F$, peningkatan probabilitas hunian dengan $\varepsilon > \mu$ adalah sama persis dengan penurunan probabilitas hunian dengan $\varepsilon < \mu$. Tapi karena $g(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$, perubahan probabilitas ini akan menghasilkan jumlah elektron yang lebih banyak memiliki $\varepsilon > \mu$ dengan jumlah yang hilang dari $\varepsilon < \mu$. Jadi, μ harus sedikit berkurang dari εF untuk menghemat jumlah elektron. Hasil analisis Persamaan. (25,33) menunjukkan bahwa pergeseran dari εF memiliki tanda yang sama dengan $g'(\varepsilon F)$. Dalam dua dimensi, $g(\varepsilon F)$ adalah sebuah konstanta jadi $\mu = \varepsilon F + k_B T \ln[1 - \exp(-\varepsilon F/k_B T)]$; dengan demikian tidak ada pergeseran potensial kimiawi ke urutan eksponensial untuk $\frac{\varepsilon F}{k_B T} \gg 1$.

Dalam satu dimensi, $g(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$ jadi μ sedikit lebih besar dari εF .

25.3.2 Kapasitansi Panas

Kami membedakan Persamaan. (25.36) sehubungan dengan T untuk mendapatkan kapasitas panas per satuan volume

$$c_V = \frac{3}{2}nk_B \frac{\pi^2 k_B T}{\varepsilon_F} + \dots, \quad (25.38)$$

Kami mengamati bahwa c_V bergantung secara linier pada T dan berkurang dari kapasitas panas, $3nk_B/2$ gas ideal klasik dengan faktor kecil $(\frac{\pi^2}{3})(\frac{k_B T}{\varepsilon_F})$. Faktor ini muncul karena Prinsip eksklusi Pauli memaksa elektron menempati tingkat energi hingga ε_F pada $T = 0$. Oleh karena itu, hanya sebagian kecil elektron $\sim \frac{k_B T}{\varepsilon_F}$ yang diaktifkan secara termal untuk $T = 0$ dan masing-masing akan memiliki energi $\sim k_B T$ di atas ε_F . Karena itu akan menyebabkan panas kapasitas $c_V \sim 2nk_B(\frac{k_B T}{\varepsilon_F})$, sesuai dengan Persamaan. (25.38) kecuali untuk faktor numerik.

Pada T tinggi, kapasitas panas elektronik diberikan oleh Persamaan. (25.38) cukup kecil dibandingkan dengan kapasitas panas $\sim 3nk_B$ karena getaran kisi, 3 tetapi pada T yang cukup rendah ia mendominasi kapasitas panas akibat getaran kisi, yang sebanding dengan T^3 . Jadi pada T rendah, kami memiliki ketergantungan kapasitas panas pada suhu bentuk

$$c_V = \begin{cases} AT + BT^3, & \text{elektronik konduktur} \\ BT^3, & \text{insulator} \end{cases} \quad \text{pada saat } T \text{ rendah} \quad (25.39)$$

Dimana A dan B adalah konstanta

25.4 Paramagnetisme Pauli

Dengan adanya medan magnet B , kita tidak lagi mengalami degenerasi spin jadi ada dua kumpulan keadaan yang memiliki energi:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu^* B, & \quad \text{spin up;} \\ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mu^* B, & \quad \text{spin down,} \end{aligned} \quad (25.40)$$

di mana μ^* adalah momen magnet, dianggap positif. Untuk elektron N , kita punya

$$\mathcal{N} = \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{\exp[\beta(\hbar^2 k^2/2m - \mu^* B - \mu)] + 1} + \frac{1}{\exp[\beta(\hbar^2 k^2/2m + \mu^* B - \mu)] + 1} \right], \quad (25.41)$$

dimana μ adalah potensial kimia dengan adanya medan magnet. Untuk $T = 0$, keduanya dari fungsi Fermi menjadi fungsi langkah dan μ menjadi energi Fermi ε_F di keberadaan medan magnet. Jumlahnya kemudian dapat diubah menjadi integral dan kita dapatkan

$$\mathcal{N} = \frac{V}{(2\pi)^3} \left[\int_0^{[(\varepsilon_F + \mu^* B)2m/\hbar^2]^{1/2}} 4\pi k^2 dk + \int_0^{[(\varepsilon_F - \mu^* B)2m/\hbar^2]^{1/2}} 4\pi k^2 dk \right]. \quad (25.42)$$

Integral ini berada di atas bola dalam ruang \mathbf{k} yang memiliki jari-jari yang sedikit berbeda. Kami mendapatkan

$$n = \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[(\varepsilon_F + \mu^* B)^{3/2} + (\varepsilon_F - \mu^* B)^{3/2} \right]. \quad (25.43)$$

Untuk $B = 0$, Persamaan. (25.43) hasil

$$\varepsilon_{F0} \equiv \varepsilon_F(B = 0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (25.44)$$

yang setuju dengan Persamaan. (25,8) untuk $g_0 = 2$. Untuk $B = 0$ kita dapat memperluas Persamaan. (25.43) dalam kekuasaan B . Suku linier di B membatalkan dan kita pergi, ke urutan kedua di B , dengan

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2} \left[1 + \frac{3}{8} \left(\frac{\mu^* B}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (25.45)$$

Untuk getaran kisi, n adalah jumlah lokasi kisi per satuan volume, bukan jumlah elektron per satuan volume. Untuk logam alkali monovalen, kerapatan angka ini akan sama.

Kemudian dengan substitusi Persamaan. (25.44) untuk menghilangkan n dan ekspansi di B kami temukan

$$\varepsilon_F = \varepsilon_{F0} \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{\mu^* B}{\varepsilon_{F0}} \right)^2 + \dots \right]. \quad (25.46)$$

Kecuali untuk medan magnet yang sangat besar, $(\mu^* B / \varepsilon_{F0})^2$ dapat diabaikan, jadi selanjutnya kita akan ambil $\varepsilon_F = \varepsilon_{F0}$ dan jatuhkan subskrip ekstra 0.

MV magnetisasi (momen magnet per satuan volume) pada $T = 0$ sekarang dapat dihitung dengan mudah dengan mengenali bahwa dua istilah dalam Persamaan. (25.43) berasal dari spin up dan memutar elektron. Oleh karena itu, kita dapat mengalikan yang pertama dengan μ^* dan yang kedua dengan $-\mu^*$ untuk mendapatkan

$$m_V = \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[(\varepsilon_F + \mu^* B)^{3/2} \mu^* - (\varepsilon_F - \mu^* B)^{3/2} \mu^* \right]. \quad (25.47)$$

Kami kemudian memperluas kekuatan B untuk mendapatkan, ke urutan terendah,

$$m_V = \frac{3}{2} n (\mu^*)^2 \frac{1}{\varepsilon_F} B. \quad (25.48)$$

Karena itu, kerentanan yang sesuai per unit volume

$$\chi_0 = \frac{\partial m_V}{\partial B} = \frac{3}{2} n (\mu^*)^2 \frac{1}{\varepsilon_F}. \quad (25.49)$$

Untuk suhu tinggi, hasil yang sesuai untuk spin 1/2 paramagnet dapat dihitung dari Persamaan. (19,125) dengan $\mu B = \mu^*$, $g = 2$ dan $J = 1/2$, menghasilkan

$$\chi_\infty = \frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B} = n (\mu^*)^2 \frac{1}{k_B T}. \quad (25.50)$$

Dengan demikian gas elektron memiliki kerentanan yang lebih kecil dengan faktor $(3/2) (k_B T / \varepsilon_F)$, mirip dengan situasi kapasitas panas. Paramagnetisme lemah ini dikenal sebagai Pauli paramagnetisme.

Kami dapat memberikan pengobatan yang lebih umum dengan kembali ke Persamaan. (25.41) dan mengonversi menjadi integral, yang mengarah ke

$$n = n_Q(T) [f_{3/2}(\lambda_+) + f_{3/2}(\lambda_-)], \quad (25.51)$$

Dimana

$$\lambda_{\pm} = \exp[\beta(\mu \pm \mu^* B)] = \lambda \exp(\pm \beta \mu^* B). \quad (25.52)$$

Untuk $B = 0$, Persamaan. (25.51) menjadi Persamaan. (25.2) untuk $g_0 = 2$. Persamaan (23.20) dapat digeneralisasikan dengan cara yang sama untuk menghasilkan potensi Kramers

$$K = -k_B T V n_Q(T) [f_{5/2}(\lambda_+) + f_{5/2}(\lambda_-)]. \quad (25.53)$$

Untuk mendapatkan momen magnet M , diketahui bahwa $K = F - \mu N$ kemudian digunakan Persamaan. (19.96) sampai memperoleh

$$dK = -S dT - p dV - \mathcal{M} dB - \mathcal{N} d\mu \quad (25.54)$$

Dimana

$$\mathcal{M} = - \left(\frac{\partial K}{\partial B} \right)_{T,V,\mu} . \quad (25.55)$$

Jadi, magnetisasi $mV = M / V$ menjadi

$$mV = n_Q(T) [f_{3/2}(\lambda_+) - f_{3/2}(\lambda_-)] \mu^* . \quad (25.56)$$

Untuk menghitung suseptibilitas χ per satuan volume, kita perlu mengambil turunan mV dengan menghormati B tetapi menahan T, V, N konstan. Ini hasil

$$\begin{aligned} \chi = n_Q(T) [f_{1/2}(\lambda_+) + f_{1/2}(\lambda_-)] \beta (\mu^*)^2 \\ + n_Q(T) [f_{1/2}(\lambda_+) - f_{1/2}(\lambda_-)] \mu^* \beta \left(\frac{\partial \mu}{\partial B} \right)_{T,V,N} . \end{aligned} \quad (25.57)$$

Dari Persamaan. (25.51) kami menghitung turunan yang diperlukan

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial B} \right)_{T,V,N} = -\mu^* \frac{[f_{1/2}(\lambda_+) - f_{1/2}(\lambda_-)]}{[f_{1/2}(\lambda_+) + f_{1/2}(\lambda_-)]} . \quad (25.58)$$

Ini menghasilkan ekspresi yang agak rumit untuk χ , tetapi kecuali kita tertarik pada ketergantungan χ yang sangat lemah pada medan magnet, kita dapat mengambil batas $B = 0$ dalam hal ini kedua $\lambda \pm$ dapat digantikan oleh $\lambda = \exp(\beta\mu)$. Kemudian $\partial\mu / \partial B = 0$ dan Persamaan. (25.57) menjadi

$$\chi = 2n_Q(T) \beta (\mu^*)^2 f_{1/2}(\lambda) . \quad (25.59)$$

Dalam batas $B = 0$ yang sama ini, Persamaan. (25.51) menjadi

$$n = 2n_Q(T) f_{3/2}(\lambda) . \quad (25.60)$$

Bersama-sama, Persamaan. (25.59) dan (25.60) memungkinkan penentuan χ dan μ dalam batas $B = 0$ sama sekaligus.

Pada temperatur rendah, $T \ll T_F$ kita akan mendapatkan $\lambda \gg 1$ dan kita dapat menggunakan asimtotik Ekspansi Persamaan. (23.35) untuk mendapatkan λ besar

$$\chi = n \beta (\mu^*)^2 \frac{f_{1/2}(\lambda)}{f_{3/2}(\lambda)} = n (\mu^*)^2 \frac{3}{2\mu} \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] . \quad (25.61)$$

Kemudian Persamaan. (25.60) menghasilkan nilai μ yang sama seperti yang diberikan oleh Persamaan. (25.35) dan kami mendapatkan final kami menjawab pada suhu rendah,

$$\chi = n (\mu^*)^2 \frac{3}{2} \frac{1}{\varepsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] , \quad (25.62)$$

yang setuju dengan Persamaan. (25.49) pada $T = 0$.

Pada suhu tinggi, $T \gg T_F$, jika dapat dicapai untuk beberapa putaran $1/2$ gas Fermi ideal, kami akan melakukannya memiliki kasus klasik $\lambda \ll 1$ dan kita dapat menggunakan Persamaan muai. (23.31) untuk mendapatkan

$$\chi = n (\mu^*)^2 \beta \left[1 - \frac{\lambda}{2^{3/2}} + \dots \right] . \quad (25.63)$$

Maka cukuplah untuk memperkirakan (lihat Persamaan (21.101)) $\lambda = n / (2n_Q(T))$ dan dengan demikian hasil suhu

$$\chi = n(\mu^*)^2 \beta \left[1 - \frac{n}{2^{5/2} n_Q(T)} + \dots \right]. \quad (25.64)$$

Meskipun kami telah menghitung χ hanya untuk spin 1/2 partikel, teknik yang sama akan melakukannyabekerja untuk setiap spin setengah integral, dalam hal ini akan memiliki $2s + 1$ λ_i yang berbedaberurusan dengan.

25.5 Diamagnetisme Landau

Dalam Bagian 25.4, kami membahas paramagnetisme Pauli yang dihasilkan dari pemisahan elektronkeadaan spin dalam medan magnet. Ternyata medan magnet juga dapat mempengaruhikeadaan orbital, yang menimbulkan efek diamagnetik di mana momen magnetmenentang bidang terapan. Dengan kata lain, kerentanan magnetik untuk diamagnetisme adalahnegatif. Kita akan melihat bahwa diamagnetisme Landau menimbulkan kerentanan yaitu $-1/3$ kerentanan untuk paramagnetisme Pauli, asalkan magnet orbital efektifmomen sama dengan momen untuk berputar.

Untuk medan magnet yang diterapkan di sepanjang sumbu z , kecepatan searah z dengan kecepatan klasikPartikel muatan e tidak terpengaruh tetapi kecepatannya di arah x dan y dipengaruhi olehgaya Lorentz⁴ yang bertindak tegak lurus terhadap z dengan besaran $Be_{v\perp} / c$. Jadi, seperti itu⁴partikel bermuatan klasik akan bergerak dalam spiral dengan radius $R = mv_{\perp}c / eB$. Pengaturan $v_{\perp} = R\omega$, kita melihat bahwa frekuensi sudutnya adalah $\omega = eB / mc$. Menurut mekanika kuantum, namun, gerakan ini dikuantisasi dan menimbulkan tingkat energi, selain itu⁴terkait dengan gerakan bebas dalam arah- z , yang diberi jarak oleh $\hbar \omega = (e\hbar / mc) B$, yaitu

$$\varepsilon = \frac{e\hbar B}{mc} \left(j + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \quad (25.65)$$

dimana $j = 0, 1, 2, \dots$

Tingkat energi yang terkait dengan bilangan kuantum j mengalami degenerasi kuat, yang dapat dipahami dengan menghubungkannya dengan perpaduan negara-negara yang terkait dengan bebas x , gerakan y tanpa adanya medan magnet. Dalam hal ini, kita tahu persegi panjang dimensi L_x, L_y ,

$$\sum_{k_x} \sum_{k_y} \rightarrow \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} \int 2\pi k_{\perp} dk_{\perp} = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} \int 2\pi k_{\perp} \frac{dk_{\perp}}{d\varepsilon_{\perp}} d\varepsilon_{\perp} = \frac{L_x L_y}{h^2} 2\pi m \int d\varepsilon_{\perp}, \quad (25.66)$$

di mana kita telah menggunakan $\varepsilon_{\perp} = \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m$ untuk energi yang terkait dengan gerakan dalam arah⁴tegak lurus dengan z . Jika kemudian kami membuat korespondensi

$$\int d\varepsilon_{\perp} = \sum_j \Delta\varepsilon_j = \sum_j \frac{e\hbar B}{mc}, \quad (25.67)$$

kami menyimpulkan bahwa degenerasi yang terkait dengan setiap level j adalah

$$\frac{L_x L_y}{h^2} 2\pi m \frac{e\hbar B}{mc} = L_x L_y \frac{eB}{hc}. \quad (25.68)$$

Kemerosotan ini, tidak termasuk putaran, ternyata benar berdasarkan solusi terperinci dari masalah [66, hal. 424].

Kami melanjutkan untuk menghitung fungsi partisi besar

$$\ln \mathcal{Z} = g_0 \sum_{\varepsilon} \ln(1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon}), \quad (25.69)$$

dimana faktor $g_0 = 2$ disebabkan oleh degenerasi spin. Faktanya, status spin tidakmerosot di hadapan B seperti yang kita ketahui dari pengobatan paramagnetisme Pauli diBagian 25.4, jadi kita harus benar-

benar memperlakukan setiap keadaan putaran secara terpisah atau, lebih baik lagi, memperlakukan Landaudiamagnetisme dan paramagnetisme Pauli secara bersamaan. Tapi di sini kami membatasi diri untuk kalkulasi kerentanan bidang nol, sehingga kami dapat menangani setiap fenomena secara terpisah.

Karena itu kami mendapatkan

$$\ln Z = g_0 \frac{V}{2\pi} \frac{eB}{\hbar c} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \sum_{j=0}^{\infty} \ln(1 + \lambda e^{-\beta \epsilon_j}), \quad (25.70)$$

di mana kita telah mengganti jumlah di atas k_z dengan integral atas k_z dan faktor $L_z / 2\pi$ sebagai biasa, menyadari bahwa volume $V = L_x L_y L_z$. Untuk $e\hbar B^- / mc k_B T$, yang kami asumsikan untuk menjadi kasus, kita mungkin mempertimbangkan untuk mengganti jumlah j dengan integral tetapi ini berubah keluar untuk memberikan hasil independen dari B , seperti yang akan kita lihat. Sebagai gantinya, kita harus menggunakan bentuk **Rumus penjumlahan Euler-Maclaurin**

$$\sum_{j=0}^{\infty} g(j + \frac{1}{2}) = \int_0^{\infty} g(x) dx + \frac{1}{24} g'(0) + \dots, \quad (25.71)$$

yang diturunkan dalam Lampiran H, Persamaan. (H.25), untuk mendapatkan suku pertama yang bergantung pada B . Jadi

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} \ln(1 + \lambda e^{-\beta \epsilon_j}) &= \int_0^{\infty} dx \ln \left[1 + \lambda \exp \left(-\beta \frac{e\hbar B}{mc} x - \beta \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \right] \\ &\quad - \frac{1}{24} \beta \frac{e\hbar B}{mc} \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\beta \hbar^2 k_z^2 / 2m) + 1} + \dots \end{aligned} \quad (25.72)$$

Integral dalam Persamaan. (25.72) dapat ditulis

$$\begin{aligned} &\frac{mc}{e\hbar B} \int_0^{\infty} dy \ln \left[1 + \lambda \exp \left(-\beta y - \beta \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \right] \\ &= \frac{mc}{e\hbar B} \frac{\hbar^2}{m} \int_0^{\infty} k_{\perp} dk_{\perp} \ln \left[1 + \lambda \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2 (k_{\perp}^2 + k_z^2)}{2m} \right) \right] \\ &= \frac{mc}{e\hbar B} \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dk_x \int_0^{\infty} dk_y \ln \left[1 + \lambda \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} \right) \right]. \end{aligned} \quad (25.73)$$

Oleh karena itu, kontribusi Persamaan. (25.70) - (25.73) adalah

$$\ln Z_0 = g_0 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \ln[1 + \lambda \exp(-\beta \hbar^2 k^2 / 2m)], \quad (25.74)$$

yang merupakan hasil dari bidang nol. Oleh karena itu hanya istilah kedua dalam Persamaan. (25.72), yang dihasilkan dari sifat diskrit bilangan kuantum j , yang mengarah pada netisme diamag. Kontribusi istilah itu untuk Persamaan. (25.70) adalah

$$\begin{aligned} \ln Z_B &= -\frac{\beta}{24} \frac{g_0 V}{(2\pi)^2} \frac{e^2 B^2}{mc^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \frac{1}{\lambda^{-1} \exp(\beta \hbar^2 k_z^2 / 2m) + 1} \\ &= -\frac{1}{6} \frac{g_0 V n_Q(T)}{(k_B T)^2} (\mu^* B)^2 f_{1/2}(\lambda), \end{aligned} \quad (25.75)$$

di mana $\mu^* = e\hbar^- / 2mc$ adalah magneton Bohr, asalkan massa elektron bebas dalam logam dapat dianggap sebagai massa elektron. Magnetisasi adalah

$$m_V = \frac{k_B T}{V} \left(\frac{\partial \ln Z_B}{\partial B} \right)_{V, \mu} = -\frac{1}{3} \frac{g_0 n_Q(T)}{k_B T} (\mu^*)^2 B f_{1/2}(\lambda) = -\frac{n(\mu^*)^2}{3k_B T} \frac{f_{1/2}(\lambda)}{f_{3/2}(\lambda)} B \quad (25.76)$$

ke urutan terendah di B , di mana Persamaan. (25.2) telah digunakan. Kerentanan per satuan volume adalah karena itu

$$\chi = \frac{k_B T}{V} \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_B}{\partial B} \right)_{V, \mu} = -\frac{1}{3} \frac{g_0 n_Q(T)}{k_B T} (\mu^*)^2 f_{1/2}(\lambda) = -\frac{n(\mu^*)^2 f_{1/2}(\lambda)}{3 k_B T f_{3/2}(\lambda)}. \quad (25.77)$$

Kerentanan diamagnetik ini adalah $-1/3$ dari kerentanan paramagnetik Pauli yang diberikan dengan Persamaan. (25.61), tentu saja asalkan nilai μ^* sama (tidak ada massa efektif koreksi).

Energi fermi bergantung pada massa, jadi kita harus menggunakan $r\varepsilon_F$ sebagai pengganti ε_F . Mengingat Persamaan. (25.62), kami memiliki hasil suhu rendah

$$\chi_{\text{tot}} = \left(1 - \frac{r^2}{3} \right) \frac{3}{2} \frac{n(\mu_B)^2}{r\varepsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{r\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (25.78)$$

25.6 Emisi Termionik

Jika logam dipanaskan, elektron dapat memperoleh energi yang cukup untuk melarikan diri, suatu proses yang dikenal sebagai emisi termionik. Prosesnya agak mirip dengan efusi, dirawat secara klasik dalam Bagian 20.1.1, kecuali untuk efusi, seseorang menghitung laju pelepasan yang lambat melalui alubang kecil di rongga. Untuk emisi termionik, kita mempertimbangkan kemungkinan bahwa elektron bergerak ke arah tertentu, katakanlah arah-z, dapat mengatasi penghalang energi potensial W^* yang menyimpan elektron bebas dalam logam untuk memulai. Kami mengukur W^* dari energi yang digunakan untuk elektron bebas di dalam logam. Kita dapat menganggap W^* sebagai makhluk terdiri dari dua bagian, bagian positif W_0 yang diperlukan untuk menghilangkan sebuah elektron sangat jauh dari logam dengan tidak adanya efek relaksasi permukaan, dan positif lainnya bagian W_s karena relaksasi permukaan yang menyumbang lapisan dipol permukaan (disebut double layer). Karena kita tahu bahwa elektron dalam logam mematuhi statistik Fermi-Dirac, mereka mengisi energi

Karena kita tahu bahwa elektron dalam logam mematuhi statistik Fermi-Dirac, mereka mengisi energi tingkat hingga energi Fermi ε_F bahkan pada $T = 0$. Oleh karena itu, kami mengantisipasi bahwa mereka mulai dengan energetic boost sekitar ε_F sehingga hanya memiliki barrier $W = W^* - \varepsilon_F$ untuk mengatasi. Ini ternyata kira-kira menjadi kasusnya, dan mengikuti secara alami dari apengobatan formal berdasarkan statistik Fermi. Kuantitas W disebut fungsi kerja logam.

Kami berasumsi bahwa fluks dapat ditulis dalam bentuk

$$J = \frac{2}{V} \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z > k_z^*} \frac{1}{\exp \{ \beta [(\hbar^2 k^2 / 2m) - \mu] \} + 1} \frac{\hbar k_z}{m}, \quad (25.79)$$

dimana $k_z^* = (2mW^* / \hbar^2)^{1/2}$ diasumsikan sebagai nilai ambang dari k_z yang dibutuhkan untuk melarikan diri. Kuantitas $\hbar k_z / m$ berperan sebagai kecepatan dalam arah z dan sisanya ekspresinya adalah kerapatan jumlah elektron yang memenuhi syarat. Faktor dari 2 adalah karena degenerasi spin. Ini adalah analog dari Persamaan. (20.25) dalam kasus efusi klasik. Kita perkiraan penjumlahan dengan integrasi dengan menggunakan faktor $V / (2\pi)^3$ untuk mendapatkan

$$J = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{k_z^*}^{\infty} dk_z \frac{1}{\exp \{ \beta [(\hbar^2 k^2 / 2m) - \mu] \} + 1} \frac{\hbar k_z}{m}. \quad (25.80)$$

Kami kemudian meneruskan ke koordinat silinder $\hbar k_x = p' \cos \phi$, $\hbar k_y = p' \sin \phi$, dan $\hbar k_z = p_z$ dan lakukan integral ϕ untuk mendapatkan faktor 2π . Ini menghasilkan

$$J = \frac{4\pi}{m\hbar^3} \int_0^{\infty} p' dp' \int_{p_z^*}^{\infty} p_z dp_z \frac{1}{\exp \{ \beta [(p'^2 / 2m) + (p_z^2 / 2m) - \mu] \} + 1}, \quad (25.81)$$

dimana $p_z^* = (2mW^*)^{1/2}$. Kami melakukan integral di atas p dan mengubah variabel menjadi $\varepsilon_z = p_z^2 / 2m$ untuk memperoleh

$$J = \frac{4\pi m k_B T}{h^3} \int_{W^*}^{\infty} d\varepsilon_z \ln(1 + \exp[-\beta(\varepsilon_z - \mu)]). \quad (25.82)$$

Untuk melanjutkan, kita membuat perkiraan bahwa $W^* - \mu k_B T$ yang berarti $\exp[-\beta(\varepsilon_z - \mu)] \gg 1$ dalam kisaran integrasi. Oleh karena itu, kami dapat memperluas logaritma untuk mendapatkan

$$J = \frac{4\pi m k_B T}{h^3} \int_{W^*}^{\infty} d\varepsilon_z \exp[-\beta(\varepsilon_z - \mu)] = \frac{4\pi m (k_B T)^2}{h^3} \exp[-\beta(W^* - \mu)]. \quad (25.83)$$

Potensi kimia μ diberikan oleh Persamaan. (25.35) tetapi mengingat pendekatan sebelumnya, fileurutan terendah $\mu \approx eF$ sudah cukup. Kita kalikan dengan besaran $|e|$ dari muatan elektron untuk mendapatkan besarnya fluks muatan

$$J_q = |e| \frac{4\pi m (k_B T)^2}{h^3} \exp(-\beta W), \quad (25.84)$$

dimana $W = W^* - eF$ adalah fungsi kerja logam yang telah diperkenalkan sebelumnya. Hasilnya adalah dikenal sebagai persamaan Richardson-Dushman dan didukung oleh eksperimen jika dikurangi dengan koefisien transmisi yang memperhitungkan kondisi permukaan logam dan menyederhanakan asumsi yang telah dibuat tentang penghalang untuk melarikan diri.

Seperti yang diantisipasi, penghalang energi W^* direduksi menjadi $W = W^* - eF$ karena pada $T = 0$, elektron sudah menempati tingkat energi hingga eF . Jika gas elektron berperilaku seperti gas klasik, kita akan memiliki $\lambda = \exp(\beta\mu) = n / 2n_Q(T)$ yang akan menghasilkan banyak fluks muatan yang lebih kecil

$$J_q^{\text{class}} = |e| \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} \exp(-\beta W^*) \quad (25.85)$$

dengan energi aktivasi yang lebih tinggi W^* dan prefaktor sebanding dengan $T^{1/2}$ daripada T^2 .

25.6.1 Efek Schottky

Medan listrik dengan kekuatan E di permukaan logam dan diarahkan ke logam tersebut dikenal untuk meningkatkan emisi termionik. Ini dikenal sebagai efek Schottky, yaitu wajar untuk diharapkan karena elektron di luar logam, memiliki muatan negatif, akan mengalami gaya ke arah berlawanan dari medan. Jika z mengukur jarak di luar logam, potensial listrik akibat medan listrik adalah Ez dan potensial energi elektron pada jarak z karena medannya adalah $-eEz$, semuanya relatif terhadap energi W_0 . Tapi sebuah elektron pada jarak z di luar logam menciptakan medan listriknya sendiri yang pasti dibatalkan di dalam logam dengan menginduksi muatan permukaan positif pada logam. Secara formal, efek muatan permukaan ini dapat ditangani dengan menempatkan muatan bayangan imajiner e at jarak z di dalam logam, dengan kata lain pada lokasi $-z$. Gaya pada elektron yang jatuh temp untuk muatan gambar ini (sebenarnya muatan permukaan yang diinduksi) akan menjadi $-e^2 / (2z)^2$, sehingga elektron akan tertarik ke arah logam. Energi potensial yang dirasakan elektron akibat hal ini efek gambar akan

$$\int_z^{\infty} -e^2 / (2z)^2 dz = -e^2 / (4z), \quad (25.86)$$

relatif lagi ke W_0 . Efek gabungan dari dua potensial ini adalah $-eEz - e^2 / 4z$ yang memiliki maksimum pada $z = (eE)^{1/2} / 2$ dimana nilainya adalah $-e (eE)^{1/2}$. Penghalang untuk melarikan diri jarak jauh dari permukaan di mana medan listrik diterapkan karenanya menjadi $W_0 + W_s - e (eE)^{1/2} = W^* - e (eE)^{1/2}$, menghasilkan fungsi kerja yang efektif

$$W_E = W^* - e(eE)^{1/2} - \varepsilon_F = W - e(eE)^{1/2} \quad (25.87)$$

bukannya W di Persamaan. (25.84). Dalam satuan SI, $-e(eE)^{1/2} \rightarrow -e(eE / 4\pi\epsilon_0)^{1/2} = (1.44 \times 10^{-9}E)^{1/2}$ eV, dimana E diukur dalam V / m. Untuk mengurangi W bahkan hingga 0,1 eV akan membutuhkan medan yang besar, $E \sim 7 \times 10^6$ V / m. Biasanya, W adalah 2-4 eV.

25.6.2 Efek Fotolistrik

Jika foton dengan cahaya monokromatis frekuensi ν memasuki logam, foton tersebut dapat bertabrakan elektron dan mengurangi penghalang untuk emisi dari W^* ke $W^* - h\nu$. Jika $h\nu > W^*$, Persamaan. (25.84) akan berlaku dengan W diganti dengan $W - h\nu$, analog dengan pengurangan kecil dalam efektif fungsi kerja yang disebabkan oleh medan listrik yang diterapkan. Tapi dalam kasus cukup energik foton, $h\nu$ dapat dibandingkan dengan W atau bahkan melebihi W sehingga kita harus kembali ke Persamaan. (25.82) yang sekarang menjadi

$$J = \frac{4\pi m k_B T}{h^3} \int_{W^* - h\nu}^{\infty} d\varepsilon_z \ln\{1 + \exp[-\beta(\varepsilon_z - \mu)]\}. \quad (25.88)$$

Kami mengganti $\varepsilon_z = u k_B T + W^* - h\nu$ untuk mendapatkan

$$J = \frac{4\pi m (k_B T)^2}{h^3} \int_0^{\infty} du \ln\{1 + \exp[\beta(h\nu - W^* + \mu) - u]\}. \quad (25.89)$$

Kemudian mendekati $W^* - \mu \approx W^* - eF = W$ dan mendefinisikan $\nu_0 := W / h$, kita memperoleh

$$J = \frac{4\pi m (k_B T)^2}{h^3} \int_0^{\infty} du \ln\{1 + \exp[\beta h(\nu - \nu_0) - u]\}. \quad (25.90)$$

Kami memperkenalkan notasi

$$\lambda_\nu := \exp[\beta h(\nu - \nu_0)] \quad (25.91)$$

dan terintegrasi dengan bagian-bagian untuk mendapatkan

$$\int_0^{\infty} du \ln[1 + \lambda_\nu e^{-u}] = \int_0^{\infty} du \frac{u}{\lambda_\nu^{-1} e^u + 1} = f_2(\lambda_\nu), \quad (25.92)$$

di mana $f_2(\lambda_\nu) = h^2(\lambda_\nu, 1)$ diberikan oleh Persamaan. (23.15)

$$J = \frac{4\pi m (k_B T)^2}{h^3} f_2(\lambda_\nu). \quad (25.93)$$

Karena $f_2(\lambda_\nu)$ adalah fungsi yang meningkat secara monoton dari λ_ν , kita melihat bahwa J meningkat secara monotonik dengan $\nu - \nu_0$ seperti yang diharapkan. Dalam batas $h(\nu - \nu_0) \ll k_B T$, kita dapat menggunakan bentuk asimtotik (lihat Persamaan (23.35)) $f_2(\lambda_\nu) \sim \ln(\lambda_\nu)^2/2 = \beta^2 h^2 (\nu - \nu_0)^2$, jadi J jenuh pada nilai

$$J_{\text{sat}} = \frac{2\pi m}{h} (\nu - \nu_0)^2 \quad (25.94)$$

yang tidak bergantung pada suhu.

25.7 Semikonduktor

Pada bagian ini, kami memperlakukan mekanika statistik semikonduktor berdasarkan tunggal keadaan partikel (orbital) elektron dalam potensial periodik efektif karena interaksi dengan kisi kristal. Jadi kerapatan keadaan tidak lagi diberikan oleh hasil elektron bebas, Persamaan. (25.13). Seperti yang ditunjukkan di sejumlah buku tentang fisika benda padat, massa jenis keadaan bisa memiliki bentuk perkiraan berikut, seperti yang digambarkan pada Gambar 25-2:

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} g_v(\varepsilon) & \text{for } 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_v \\ 0 & \text{for } \varepsilon_v < \varepsilon < \varepsilon_c = \varepsilon_v + \varepsilon_g \\ g_c(\varepsilon) & \text{for } \varepsilon_c < \varepsilon. \end{cases} \quad (25.95)$$

Daerah lebar $\varepsilon_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v$, dimana $g(\varepsilon) = 0$ dikenal sebagai celah pita yang memisahkan pita valensi $g_v(\varepsilon)$ dari pita konduksi $g_c(\varepsilon)$. Kami menganggap bahan yang pita valensinya penuh dan pita konduksi benar-benar kosong pada $T = 0$. Dalam kondisi ini, setiap elektron dalam keadaan pasti keadaan dan tidak dapat bergerak sebagai respons terhadap medan listrik yang diterapkan, sehingga material akan berperilaku

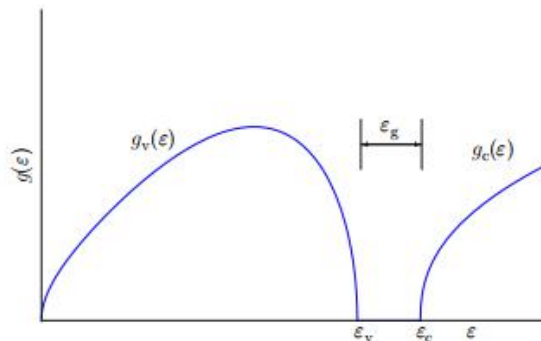


FIGURE 25-2 Sketch of density of states $g(\varepsilon)$ given by Eq. (25.95) versus electron energy ε for a simple semiconductor. The size ε_g of the band gap is exaggerated for the sake of illustration.

sebagai isolator. Untuk $T > 0$, beberapa elektron akan tereksitasi ke pita konduksi, pergi ke keadaan kosong yang disebut lubang pada pita valensi. Dalam kondisi ini, elektron masuk baik pita valensi maupun konduksi dapat bergerak sebagai respons terhadap medan listrik dan bahan tersebut dapat menghantarkan listrik. Asalkan $\varepsilon_g \gg kBT$, hanya sejumlah kecil elektron akan tereksitasi ke pita konduksi. Untuk $T = 300$ K, kita punya $kBT = 0,026$ eV. Jika $\varepsilon_g \geq 10$ eV, hampir tidak ada elektron yang akan tereksitasi ke pita konduksi dan material akan menjadi isolator yang baik. Namun, jika $\varepsilon_g \sim 1$ eV atau kurang, akan ada angka yang signifikan elektron yang tertarik ke pita konduksi, disertai dengan peningkatan dramatis konduktivitas listrik pada $T = 300$ K. Bahan seperti itu disebut semikonduktor intrinsik. Dopan tertentu, yang merupakan atom asing dengan konsentrasi sangat rendah, dapat diganti untuk atom inang dalam materi dan dapat sangat mengubah perilaku ini. Dopan yang dimaksud karena donor dapat meningkatkan jumlah elektron dalam pita konduksi sedangkan apa yang disebut akseptor dapat menyebabkan sejumlah besar lubang di valensi pita. Bahan yang sangat dikotori disebut semikonduktor ekstrinsik. Kami pertama kali menangani kasus intrinsik dan kemudian menunjukkan bagaimana dopan dapat dipertanggungjawabkan

Statistik Kuantum

Dalam bab ini, kita membahas beberapa aspek formal dari mekanika statistik sistem kuantum. Dua jenis rata-rata muncul. Tipe pertama berkaitan dengan sifat statistik intrinsik dari mekanika kuantum itu sendiri dan hadir bahkan ketika sistem dalam keadaan kuantum murni $|\psi(t)\rangle$ dengan fungsi gelombang $\psi(r,t) = \langle r|\psi(t)\rangle$. Jenis kedua dari rata-rata berkaitan dengan rata-rata pada banyak status kuantum yang terkait dengan ansambel yang digunakan untuk merepresentasikan sistem yang informasi lengkapnya tentang status kuantumnya tidak diketahui. Ansambel semacam itu dapat digunakan untuk merepresentasikan sistem dalam keadaan kesetimbangan termodinamika di bawah beberapa batasan, misalnya, isolasi dekat atau kontak dengan reservoir suhu. Untuk menangani sistem seperti itu, akan lebih mudah untuk memperkenalkan operator statistik $\hat{\rho}$ yang dikenal sebagai operator kepadatan. Dalam hal ρ , kita akan melihat bahwa nilai ekspektasi dari beberapa yang dapat diamati yang memiliki operator \hat{f} dapat ditulis dalam bentuk jejak, $\text{tr}(\hat{f}\hat{\rho})$, yang invarian jika dihitung untuk setiap set lengkap keadaan sistem. Hal ini memungkinkan kami untuk mengekspresikan hasil dengan cara yang tidak bergantung pada representasi dan juga mengarah pada metode perkiraan untuk masalah yang tidak dapat diselesaikan dengan tepat.

26.1 Pure States

Jika sistem mekanika kuantum dalam keadaan bergantung waktu murni $|\psi(t)\rangle$, kepadatan probabilitas untuk menemukan sistem pada koordinat r adalah $|\psi(r,t)|^2$, di mana fungsi gelombang diasumsikan dinormalisasi, jadi

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \int \psi^*(r,t) \psi(r,t) dr = 1 \quad (26.1)$$

Nilai harapan dari beberapa operasi dari \hat{f} di states murni adalah

$$\langle f \rangle = \langle \psi(t) | \hat{f} | \psi(t) \rangle = \int \psi^*(r,t) \hat{f} \psi(r,t) dr, \quad (26.2)$$

di mana $\hat{f}(r)$ adalah operasi terkait (secara umum, operasi diferensial dalam representasi Schrodinger).

Ekspresi alternatif untuk $\langle f \rangle$ dapat diperoleh dengan menggunakan satu set lengkap dari keadaan $|f\rangle$ dimana \hat{f} adalah diagonal, yaitu, $\hat{f}|f\rangle = f|f\rangle$, dimana f adalah nilai eigen. Dari penutupan, operator unit $\hat{1}$ dapat diekspresikan dalam bentuk

$$\hat{1} = \sum_f |f\rangle \langle f| \quad (26.3)$$

Jadi

$$\langle f \rangle = \langle \psi(t) | \hat{f} | \psi(t) \rangle = \sum_{f,f'} (\langle \psi(t) | f' \rangle \langle f' | \hat{f} | f \rangle \langle f | \psi(t) \rangle) = \sum_f \langle f | \psi(t) \rangle^2 f. \quad (26.4)$$

Kuantitas $\langle f | \psi(t) \rangle$ hanya koefisien ekspansi untuk $|\psi(t)\rangle$ dalam basis $|f\rangle$, itu,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_f |f\rangle \langle f | \psi(t) \rangle \quad (26.5)$$

Dengan mengatur ulang istilah, persamaan (26.4) mungkin di tulis ulang dalam bentuk

$$\langle f \rangle = \sum_{f,f'} \langle f | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | f' \rangle \langle f' | \hat{f} | f \rangle = \sum_f \langle f | \hat{\rho} \hat{f} | f \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{f}) \quad (26.6)$$

Dimana operasi Hermitian

$$\hat{\rho} = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \quad (26.7)$$

adalah operator kerapatan untuk keadaan murni $|\psi(t)\rangle$. Ini adalah operator proyeksi ke state $|\psi(t)\rangle$, jadi

$$\hat{\rho}\hat{\rho} = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)||\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| = \hat{\rho} \quad (26.8)$$

Karena jejak suatu operasi tidak tetap jika dihitung dalam representasi apa pun, kita dapat menghitungnya sehubungan dengan kumpulan lengkap status $|\phi_n\rangle$. Karena sifat siklik dari jejak, kita memilikinya

$$\langle f \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{f}) = \text{tr}(\hat{f}\hat{\rho}) = \sum_n \langle \phi_n | \hat{f} \hat{\rho} | \phi_n \rangle \quad (26.9)$$

Atau dalam bentuk matriks

$$\langle f \rangle = \sum_n f_{nm} \rho_{mn}, \quad (26.10)$$

Dimana $f_{nm} = \langle \phi_n | \hat{f} | \phi_m \rangle$ dan $\rho_{mn} = \langle \phi_m | \psi(t) \rangle \langle \phi_n | \psi(t) \rangle = \rho_{nm}$. Jumlahnya ρ_{nm} adalah elemen kerapatan matriks ρ , yang merupakan matriks representasi dari operasi massa jenis, dalam hal ini untuk keadaan murni. Dengan pengaturan, \hat{f} sama dengan operasi persamaan (26.9) menunjukkan bahwa $\text{tr}(\hat{\rho}) = 1$. Kalau tidak persamaan (26.10) menunjukkan bahwa $\sum_n \rho_{nn} = 1$.

26.2 Statistical States

Misalkan kita memiliki pengetahuan yang tidak lengkap tentang sistem kuantum. Alih-alih memastikan bahwa sistem dalam keadaan murni $|\psi(t)\rangle$, yang kita tahu adalah bahwa sistem memiliki probabilitas p_i berada dalam keadaan murni $|\psi_i(t)\rangle$, di mana $i = 1, 2, \dots$. Keadaan seperti itu disebut keadaan statistik, juga dikenal sebagai keadaan campuran. Untuk kenyamanan, kami mengambil himpunan status $|\psi_i(t)\rangle$ menjadi satu sama lain ortonormal, meskipun belum tentu lengkap. Dari hasil pada bagian sebelumnya, nilai rata-rata dalam suatu keadaan statistik dari beberapa yang dapat diamati yang diwakili oleh operator \hat{f} adalah oleh karena itu

$$\langle f \rangle = \sum_i \langle \psi_i(t) | \hat{f} | \psi_i(t) \rangle p_i \quad (26.11)$$

Perhatikan bahwa Persamaan. (26.11) melibatkan proses rata-rata untuk setiap status kuantum $|\psi_i(t)\rangle$ serta rata-rata tertimbang di atas status kuantum $i = 1, 2, \dots$, masing-masing dengan probabilitas p_i , yang menyusun statistik states adalah operasi $\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$, rata-rata ini dapat ditulis

$$\langle f \rangle = \sum_{i,n} p_i \langle \psi_i(t) | \hat{f} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi_i(t) \rangle = \sum_{i,n} p_i \langle \phi_n | \psi_i(t) \rangle \langle \psi_i(t) | \hat{f} | \phi_n \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}_s \hat{f}) \quad (26.12)$$

Dimana operasi Hermitan

$$\hat{\rho}_s = \sum_i |\psi_i(t)\rangle p_i \langle \psi_i(t)| \quad (26.13)$$

untuk kasus khusus di mana $|\phi\rangle$ dipilih sebagai status eigen $|f\rangle$ dari \hat{f} dengan eigenvalue f , kita memperoleh

$$\langle f \rangle = \sum_{i,f} p_i f |\langle \psi_i(t) | f \rangle|^2. \quad (26.14)$$

yang menggambarkan bahwa dua proses rata-rata terlibat. Salah satunya adalah rata-rata mekanika kuantum dengan faktor pembobot $|\langle f | \psi_i(t) \rangle|^2$ yang diberikan oleh kuadrat dari fungsi gelombang untuk keadaan murni i ; yang kedua adalah rata-rata statistik dengan probabilitas p_i dari keadaan itu.

Karena p_i adalah probabilitas, kita punya $p_i \geq 0$ and $\sum_i p_i = 1$. Jadi,

$$\text{tr}(\hat{\rho}_s) = \sum_n \langle \phi_n | \sum_i |\psi_i(t)\rangle p_i \langle \psi_i(t)| | \phi_n \rangle = \sum_n p_i \sum_n \langle \psi_i(t) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi_i(t) \rangle = 1. \quad (26.15)$$

Bahkan

$$(\hat{\rho}_s)^2 = \sum_i |\psi_i(t)\rangle p_i \langle \psi_i(t)| \sum_j |\psi_j(t)\rangle p_j \langle \psi_j(t)| = \sum_i |\psi_i(t)\rangle p_i^2 \langle \psi_i(t)| \quad (26.16)$$

Sejak Persamaan. (26.8) berlaku untuk negara bagian, Persamaan (26.16) menunjukkan bahwa $\hat{\rho}^S$ mewakili negara hanya dalam kasus khusus ketika salah satu dari mereka sama dengan komunitas dan yang lainnya adalah nol. Secara umum,

$$\text{tr}((\hat{\rho}^S)^2) = \sum_i p_i^2 \leq 1, \quad (26.17)$$

dengan kualitas yang hanya memiliki keadaan yang tidak murni. Untuk dasar yang sewenang-wenang |

$$\langle f | = \text{tr}(\hat{\rho}^S \hat{f}) = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{f}^S) = \sum_n \langle \phi | \hat{f} \hat{\rho}^S | \phi \rangle = \sum_{m,n} f_{nm} \rho^S_{mn}, \quad (26.18)$$

Dimana

$$\rho^S_{nm} = \sum_i \langle \phi | \psi_i(t) \rangle \langle \psi_i(t) | \phi \rangle = (\rho^S)_{nm}.$$

26.3 Fase Acak dan Pengaruh Eksternal

Seorang operator kepadatan statistik dari bentuk Persamaan. (26.13) dikanalisasi di beberapa selalu. Kami membahas dua kemungkinan, yang penulis syukuri atas diskusi pribadi dengan R.B.Griffths.

Pertama, strasionalisasi didasarkan pada asumsi dari beberapa merek, misalnya, lihat [8, p.109] dan [68, bab9]. Pertama, pertimbangkan keadaan murni yang dinormalisasi dari bentuk

$$|\psi^\alpha(t)\rangle = \sum_j \sqrt{p_j} \exp(i\alpha_j) |\psi_j(t)\rangle. \quad (26.19)$$

di mana areaetofase. Normalisasi memerlukan $\sum_i p_i = 1$. Operator proyeksi untuk astateis semacam itu

$$|\psi^\alpha(t)\rangle \langle \psi^\alpha(t)| = \sum_{j,k} \sqrt{p_j p_k} \exp[i(\alpha_j - \alpha_k)] |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_k(t)|. \quad (26.20)$$

Operator kepadatan bentuk Persamaan. (26.13) dapat diperoleh dengan meratakan lebih dari fase α_j dengan asumsi bahwa fase yang sesuai dengan nilai j yang berbeda adalah acak. Secara eksplisit

$$\begin{aligned} |\psi^\alpha(t)\rangle \langle \psi^\alpha(t)| &= \sum_{j,k} \sqrt{p_j p_k} \exp[i(\alpha_j - \alpha_k)] |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \\ &= \sum_{j,k} \sqrt{p_j p_k} \delta_{jk} |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_k(t)| = \sum_j p_j |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_j(t)|. \end{aligned} \quad (26.21)$$

Rasionalisasi kedua didasarkan pada deskripsi sistem dan lingkungannya. Kita dapat merepresentasikan total fungsi gelombang yang dinormalisasi dari suatu sistem dengan bentuk bentuk

$$|\psi \in(t)\rangle = \sum_j | \in j \rangle \otimes \exp(i\alpha_j) \sqrt{p_j} |\psi_j(t)\rangle, \quad (26.22)$$

di mana \otimes mewakili produk luar dari subruang yang direntang oleh himpunan ortonormal (belum tentu lengkap) dari status eksternal $| \in j \rangle$ dan status $|\psi_j(t)\rangle$ dari sistem. Operator proyeksi yang sesuai (total) adalah

$$|\psi \in(t)\rangle \langle \psi \in(t)| = \sum_{j,k} | \in j \rangle \langle \in k | \otimes \exp[i\alpha_j - \alpha_k] \sqrt{p_j p_k} |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \quad (26.23)$$

Operator kepadatan untuk sistem yang diinginkan dalam bentuk Persamaan. (26.13) dapat diperoleh dengan mengambil nilai ekspektasi, dan karenanya jejak, dari operator proyeksi total ini sehubungan dengan setiap penyelesaian keadaan eksternal normal $|\phi \in$, menghasilkan

$$\begin{aligned} \text{tr} \in (|\psi \in(t)\rangle \langle \psi \in(t)|) &= \sum_{j,k} \sum_{\phi} \langle \phi \in | \in j \rangle \langle \in k | \phi \in \exp[i(\alpha_j - \alpha_k)] \sqrt{p_j p_k} |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \\ &= \sum_{j,k} \langle \in k | \in j \rangle \exp[i(\alpha_j - \alpha_k)] \sqrt{p_j p_k} |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \\ &= \sum_j p_j |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_j(t)|. \end{aligned} \quad (26.24)$$

Salah satu dari rasionalisasi ini menunjukkan bahwa operator statistik mendeskripsikan sistem mekanika kuantum yang informasinya tidak lengkap. Fase dari status kuantum terkait tidak diketahui tetapi satu dapat mencapai rata-rata melebihi status kuantum tersebut dengan pengetahuan tentang kemungkinannya.

26.4 Evolusi Waktu

Seseorang dapat menghitung evolusi waktu dari operator kerapatan statistik dengan mengetahui bahwa probabilitas p_i tidak bergantung pada waktu dan menggunakan persamaan evolusi untuk keadaan $|\Psi_i(t)\rangle$ yang berevolusi menurut

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi_i(t)\rangle = \mathcal{H} |\Psi_i(t)\rangle \quad (26.25)$$

dan konjugatnya Hermitian

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Psi_i(t) | = \langle \Psi_i(t) | \hat{\mathcal{H}}, \quad (26.26)$$

di mana $\hat{\mathcal{H}}$ adalah operator Hamilton (yang, tentu saja, adalah Hermitian). Jadi

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}^S &= \frac{d}{dt} \sum_i |\Psi_i(t)\rangle p_i \langle \Psi_i(t)| \\ &= \sum_i \left[\left(i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi_i(t)\rangle p_i \right) \langle \Psi_i(t)| + |\Psi_i(t)\rangle p_i \left(i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Psi_i(t)| \right) \right] \\ &= \sum_i [\hat{\mathcal{H}} |\Psi_i(t)\rangle p_i \langle \Psi_i(t)| + |\Psi_i(t)\rangle p_i \langle \Psi_i(t)| \hat{\mathcal{H}}] \end{aligned} \quad (26.27)$$

Sehingga

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}^S = \hat{\mathcal{H}} \hat{\rho}^S - \hat{\rho}^S \hat{\mathcal{H}} \equiv [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}^S], \quad (26.28)$$

dimana ekspresi terakhir adalah komutator. Persamaan (26.28) juga berlaku untuk operator kerapatan untuk keadaan murni $|\Psi_i(t)\rangle$ jika $p_i = 1$ dan $p_j = 0$ untuk $j \neq i$.

Jika $\hat{\rho}^S$ adalah *operator statistik untuk keadaan ekuilibrium*, kita membutuhkan $d\hat{\rho}^S/dt = 0$ dalam hal ini

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}^S] = 0 \quad (26.29)$$

yaitu, $\hat{\rho}^S$ bolak-balik dengan Hamiltonian. Persamaan (26.28) adalah analog mekanik kuantum dari persamaan Liouville klasik (Persamaan (17.9)) untuk ansambel ekuilibrium yang kerapatan dalam ruang fase tidak memiliki ketergantungan eksplisit pada waktu, $\partial \rho / \partial t = 0$. Kurangnya ketergantungan waktu eksplisit dari fungsi kerapatan klasik ρ adalah berhubungan dengan fakta bahwa probabilitas p_i tidak bergantung pada waktu. Analog klasik ke Persamaan. (26.29) adalah Persamaan. (17.11), yaitu lenyapnya braket Poisson $\{\rho, H\}$.

Turunan waktu dari nilai rata-rata $\langle f \rangle$ dari beberapa yang dapat diamati dapat dihitung dengan cara yang sama sebagai berikut:

$$\frac{d}{dt} \langle f \rangle = \frac{d}{dt} \text{tr}(\hat{\rho}^S \hat{f}) = \text{tr} \left(\frac{d\hat{\rho}^S}{dt} \hat{f} \right) + \text{tr} \left(\hat{\rho}^S \frac{d\hat{f}}{dt} \right) = \frac{1}{i\hbar} \text{tr}([\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}^S] \hat{f}) + \text{tr} \left(\hat{\rho}^S \frac{d\hat{f}}{dt} \right) \quad (26.30)$$

Jika pengamatan secara eksplisit tidak tergantung pada waktu, $\partial \hat{f} / \partial t = 0$, dan untuk keadaan kesetimbangan Persamaan. (26.29) berlaku, jadi $d\langle f \rangle / dt = 0$, seperti yang diharapkan.

26.5 Density Operator untuk Ensemble Tertentu

Pada bagian ini, kami menyajikan operator kepadatan statistik untuk tiga ansambel utama, mikrokanonikal, kanonik, dan kanonik besar, yang digunakan dalam termodinamika statistik. Ansambel ini berkaitan dengan keadaan kesetimbangan, jadi Persamaan. (26.29) berlaku dan dapat dipenuhi dengan memilih $\hat{\rho}^S$ menjadi fungsi dari Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$ yang tidak tergantung pada waktu. Oleh karena itu, $\hat{\rho}^S$ dapat diekspresikan dalam bentuk himpunan probabilitas dan status eigen stasioner $|E_n\rangle$ dari $\hat{\mathcal{H}}$. Karena alasan inilah kita hanya harus berurusan dengan keadaan eigen stasioner dari $\hat{\mathcal{H}}$ dalam deskripsi mekanika statistik kita sebelumnya, dimulai dengan ansambel mikrokanonis.

Untuk singkatnya notasi kita menghilangkan superskrip S di sisa bagian ini, tetapi perlu diingat bahwa kita berurusan dengan *operator statistik untuk sistem dalam ekuilibrium*. Hasilnya dapat diekspresikan dengan mudah dalam representasi energi dimana representasi matriks dari $\hat{\mathcal{H}}$, dan oleh karena itu juga $\hat{\rho}(\hat{\mathcal{H}})$, adalah diagonal. Secara khusus, kita menggunakan satu set lengkap status eigen stasioner orthonormal $|E_n\rangle$ yang memenuhi $\hat{\mathcal{H}}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$. Perhatikan terutama bahwa label n menyatakan, bukan energi, jadi ada banyak nilai n untuk energi tertentu dalam kasus degenerasi. Untuk kasus ansambel kanonik besar, kita akan menggunakan status yang juga merupakan status eigen dari operator bilangan $\hat{\mathcal{N}}$. Lihat Lampiran I untuk informasi lebih lanjut tentang operator nomor.

26.5.1 Ensemble Mikrokanonis

Ansambel mikrokanonis pada prinsipnya berlaku untuk sistem terisolasi yang memiliki energi total konstan E . Namun demikian, kami mengakui bahwa sistem yang benar-benar terisolasi adalah suatu kemustahilan karena akan selalu ada beberapa interaksi sistem dengan lingkungannya, meskipun sangat kecil. Karena hubungan ketidakpastian $\Delta E \sim \hbar/\Delta t$, energi konstan akan membutuhkan isolasi untuk waktu yang tidak terbatas. Oleh karena itu, kami benar-benar memperlakukan sistem quasiisolated (lihat [66, p. 14]) yang energinya terletak pada rentang yang sangat sempit $E - \Delta E$ hingga E . Dalam rentang ini, jumlah status kuantum sistem digambarkan oleh Ω , dan masing-masing diasumsikan memiliki kemungkinan yang sama. Kemudian operator kepadatan memiliki formulir

$$\hat{\rho} = \sum_n |E_n\rangle p_n \langle E_n| = \sum_{n=1}^{\Omega} |E_n\rangle \frac{1}{\Omega} \langle E_n|; p_n = \begin{cases} 1/\Omega & \text{untuk } E - \Delta E \leq E_n \leq E. \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (26.31)$$

Entropi diberikan oleh $S = K_B \ln \Omega$. Dalam hal $\hat{\rho}$, dapat dihitung dari rumus

$$S = -k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (26.32)$$

di mana fungsi $\ln \hat{\rho}$ harus dipahami sebagai operator yang nilai eigennya, dalam representasi di mana $\hat{\rho}$ adalah diagonal, sama dengan logaritma dari nilai eigen $\hat{\rho}$. Kuantitas $-\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$ dalam Persamaan. (26.32) hanyalah nilai ekspektasi $-\ln \hat{\rho}$ dalam keadaan statistik yang diwakili oleh $\hat{\rho}$; dalam representasi di mana $\hat{\rho}$ dapat diwakili oleh matriks diagonal dengan elemen diagonal P_n , Persamaan. (26.32) memberikan hasil yang familiar $S = -K_B \sum_n P_n \ln P_n$. Untuk ansambel mikrokanonis, kita dapat mengevaluasi jejak dalam kumpulan lengkap kondisi $|\phi_m\rangle$ untuk mendapatkan

$$\begin{aligned} -\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) &= -\sum_m \langle \phi_m | \sum_{n=1}^{\Omega} |E_n\rangle \frac{\ln(1/\Omega)}{\Omega} \langle E_n | |\phi_m\rangle \\ &= \sum_m \sum_n \langle E_n | \phi_m\rangle \langle \phi_m | E_n\rangle \frac{\ln \Omega}{\Omega} = \sum_{n=1}^{\Omega} \langle E_n | E_n\rangle \frac{\ln \Omega}{\Omega} = \ln \Omega. \end{aligned} \quad (26.33)$$

26.5.2 Ensemble Kanonik

Ansambel kanonik berkaitan dengan sistem yang bersentuhan dengan reservoir panas yang mempertahankan sistem pada suhu T . Probabilitas yang sesuai dalam representasi energi hanya $P_n = \exp(-\beta E_n)/Z$, di mana $\beta = 1/(k_B T)$ dan $Z = \sum_m \exp(-\beta E_m)$ adalah fungsi partisi kanonik. Dengan demikian kita dapat menuliskan operator kerapatan dalam formulir

$$\beta = \sum_n |E_n\rangle \frac{\exp(-\beta E_n)}{Z} \langle E_n| = \frac{\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}})}{Z} = \frac{\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}})}{\text{tr}[\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}})]} \quad (26.34)$$

Dalam kasus ini, jumlahnya di atas semua status energi, satu set lengkap. Dari bentuk Persamaan terakhir.

(26.34), jelas bahwa $\text{tr} \hat{\rho} = 1$. Dalam hal ini, Persamaan. (26.32) mengarah ke rumus yang sudah dikenal

$$\frac{S}{k_B} = -\text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -\sum_m \langle \phi_m | \sum_n |E_n\rangle P_n \ln P_n \langle E_n | | \phi_m \rangle = -\sum_n P_n \ln P_n \quad (26.35)$$

dimana P_n adalah probabilitas pendudukan negara bagian. Tentu nilai ekspektasi dari energi itu sendiri adalah energi dalam

$$U = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{\mathcal{H}}) = \frac{\text{tr}[\hat{\mathcal{H}} \exp(-\beta \hat{\mathcal{H}})]}{\text{tr}[\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}})]} \quad (26.36)$$

Jika nilai eigen dari \hat{H} tidak dapat dihitung, ekspresi terakhir dalam Persamaan. (26.36) dapat dihitung, setidaknya kira-kira, dalam representasi yang sesuai. Jika nilai eigen diketahui, maka kita mendapatkan hasil yang sudah dikenal

$$U = \frac{\sum_n E_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_n \exp(-\beta E_n)} \quad (26.37)$$

26.5.3 Grand Canonical Ensemble

Berdasarkan pertimbangan Bab 21, operator kerapatan dalam ansambel kanonik besar akan diagonal dalam himpunan status yang merupakan fungsi eigen simultan dari operator bilangan \hat{N} dan operator Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$ untuk sistem yang memiliki partikel \mathcal{N} . Seperti kondisi $|\mathcal{N}_s \mathcal{E}_{rs}\rangle$ memenuhi

$$\hat{\mathcal{H}}|\mathcal{N}_s \mathcal{E}_{rs}\rangle = \mathcal{E}_{rs}|\mathcal{N}_s \mathcal{E}_{rs}\rangle; \quad \hat{N}|\mathcal{N}_s \mathcal{E}_{rs}\rangle = \mathcal{N}_s|\mathcal{N}_s \mathcal{E}_{rs}\rangle \quad (26.38)$$

Jadi dengan P_{rs} menjadi probabilitas kondisi $|\mathcal{N}_s \mathcal{E}_{rs}\rangle$, kita punya

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_{r,s} |\mathcal{N}_s \mathcal{E}_{rs}\rangle P_{rs} \langle \mathcal{N}_s \mathcal{E}_{rs}| = \sum_{r,s} |\mathcal{N}_s \mathcal{E}_{rs}\rangle \frac{\exp[-\beta(\mathcal{E}_{rs}) - \mu \mathcal{N}_s]}{\mathcal{Z}} \langle \mathcal{N}_s \mathcal{E}_{rs}| \\ &= \frac{\exp[-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N})]}{\mathcal{Z}} = \frac{\exp[-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N})]}{\text{tr}[\exp[-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N})]]}, \end{aligned} \quad (26.39)$$

dimana fungsi partisi grand (lihat Persamaan (21.21))

$$\mathcal{Z} = \sum_s \exp(\beta \mu \mathcal{N}_s) \sum_r \exp(-\beta \mathcal{E}_{rs}) = \sum_s \lambda^{\mathcal{N}_s} \sum_r \exp(-\beta \mathcal{E}_{rs}) \quad (26.40)$$

Di sini $\lambda = \exp \beta \mu$, adalah aktivitas absolut. Oleh karena itu, nilai harapan dari beberapa observasi yang memiliki operator \hat{f} adalah

$$\langle f \rangle = (1/\mathcal{Z}) \text{tr}[\hat{f} \exp[-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu \hat{N})]] = \frac{\sum_{\mathcal{N}} \lambda^{\mathcal{N}} \langle f \rangle_{\mathcal{N}} \mathcal{Z}_{\mathcal{N}}}{\sum_{\mathcal{N}} \lambda^{\mathcal{N}} \mathcal{Z}_{\mathcal{N}}} \quad (26.41)$$

di mana $\mathcal{Z}_{\mathcal{N}}$ adalah fungsi partisi kanonik untuk sistem partikel \mathcal{N} dan $\langle f \rangle_{\mathcal{N}}$ adalah rata-rata kanonik canon f untuk sistem itu. Dari Persamaan. (26.32), entropinya hanya $S = -k_B \sum_{r,s} P_{rs} \ln P_{rs}$ seperti yang diharapkan.

26.6 Contoh Matriks Densitas

Untuk ansambel kanonik, kita menghitung elemen matriks operator statistik kepadatan ekuilibrium untuk beberapa sistem sederhana. Pertama, kita memperlakukan partikel tak berputar bebas di dalam kotak, lalu osilator harmonik satu dimensi, dan terakhir spin 1/2 partikel.

26.6.1 Partikel Bebas Tunggal

Kita anggap satu partikel bebas dalam kotak kubik dengan dimensi L dan volume $V = L^3$ dengan kondisi batas periodik. Fungsi gelombang adalah

$$\psi_k(r) = V^{-1/2} \exp(ik \cdot r) \quad (26.42)$$

Yang memenuhi

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_k = \varepsilon_k \psi_k \quad (26.43)$$

Dengan $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / (2m)$. Di sini, $\hat{\mathcal{H}} = \hat{p}^2 / 2m$, di mana $\hat{p} = (\hbar/i)\nabla$ adalah operator momentum.

Untuk kondisi batas periodik, ψ_k juga merupakan fungsi eigen dari operator momentum dengan nilai eigen $\hbar \mathbf{k}$, sehingga kita dapat memberi label status eigen energi dengan \mathbf{k} dan juga ε_k . Nilai \mathbf{k} yang diperbolehkan memenuhi $k_\alpha = 2n_\alpha \pi / L$, di mana $\alpha = x, y, z$ dan n_α adalah bilangan bulat (positif, negatif, dan nol). Dalam kondisi eigen $|\varepsilon_k\rangle$, dengan $\psi_k(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \varepsilon_k \rangle$, elemen matriks yang relevan adalah

$$\langle \varepsilon_k | \exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}) | \varepsilon_{k'} \rangle = \exp(-\beta \varepsilon_k) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k'}}. \quad (26.44)$$

Sehingga

$$\begin{aligned} \text{tr}(\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}})) &= \sum_{\mathbf{k}} \exp(-\beta \varepsilon_k) \approx \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \exp[-\beta \hbar^2 k^2 / (2m)] \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \left[\left(\frac{2m}{\beta \hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-x^2) \right]^3 = \frac{V}{\lambda_T^3}. \end{aligned} \quad (26.45)$$

Di sini, λ_T adalah panjang gelombang termal yang diberikan oleh

$$\frac{1}{\lambda_T^3} = \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{3/2} = n_Q, \quad (26.46)$$

dimana n_Q adalah konsentrasi kuantum. Jadi, dalam representasi energi, operator kerapatan untuk satu partikel bebas diwakili oleh matriks diagonal

$$\langle \varepsilon_k | \hat{\rho} | \varepsilon_{k'} \rangle = (\lambda_T^3 / V) \exp(-\beta \varepsilon_k) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k'}}. \quad (26.47)$$

Karena keadaan eigen energi ini juga merupakan keadaan eigen dari operator momentum, Persamaan. (26.47) juga bisa ditulis

$$\langle \mathbf{k} | \hat{\rho} | \mathbf{k'} \rangle = (\lambda_T^3 / V) \exp[-\beta \hbar^2 k^2 / (2m)] \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k'}}. \quad (26.48)$$

Kita melanjutkan untuk menghitung elemen matriks $\hat{\rho}$ dalam representasi koordinat $|\mathbf{r}\rangle$ di mana ia tidak diagonal. Jadi

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r'} \rangle &= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k'}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \hat{\rho} | \mathbf{k'} \rangle \langle \mathbf{k'} | \mathbf{r'} \rangle = \frac{\lambda_T^3}{V^2} \sum_{\mathbf{k}} \exp[-\beta \hbar^2 k^2 / (2m)] \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r'})] \\ &\approx \frac{\lambda_T^3}{V^2} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \exp[-\beta \hbar^2 k^2 / (2m)] \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r'})] \end{aligned} \quad (26.49)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\lambda_T^3}{(2\pi)^3 V} \exp[-m|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|^2 / (\beta \hbar^2)] \int d^3k \exp[-(\beta \hbar^2 / 2m)|\mathbf{k} - i(m/\beta \hbar^2)(\mathbf{r} - \mathbf{r'})|^2] \\ &= \frac{\lambda_T^3}{(2\pi)^3 V} \exp[-m|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|^2 / (2\beta \hbar^2)] \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (26.50)$$

di mana kita telah menyelesaikan kuadrat dalam argumen eksponensial untuk mendapatkan integral Gaussian. Dalam λ_T , hasil ini dapat ditulis sebagai

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r'} \rangle = \frac{1}{V} \exp[-\pi(|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|/\lambda_T)^2] \quad (26.51)$$

Elemen diagonal $\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r} \rangle = 1/V$ tidak bergantung pada \mathbf{r} dan menunjukkan bahwa ada kepadatan probabilitas yang seragam untuk menemukan partikel di mana saja di dalam kotak, seperti yang diharapkan untuk kondisi batas periodik. Tentu saja $\text{tr} \hat{\rho} = \int_V \langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r} \rangle d^3r = V/V = 1$.

Seseorang juga dapat menangani masalah ini dengan kondisi batas di mana fungsi gelombang menghilang pada sisi kotak. Dalam hal ini

$\psi_{\epsilon k} = \left(\frac{8}{V}\right)^{1/2} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$, dengan k sekarang diberikan oleh Persamaan. (16.52).

Dalam kasus ini, $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$, tetapi $\psi_{\epsilon k}$ tidak lagi merupakan fungsi eigen dari operator momentum $\hat{\mathbf{p}}$. Seperti yang diharapkan, $\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r} \rangle$ pergi ke nol di sisi kotak dan meningkat menjadi maksimum di tengah kotak. Untuk λ_T jauh lebih kecil dari setiap panjang sisi kotak, $\langle \mathbf{r} | \hat{\rho} | \mathbf{r} \rangle \approx 1/V$ kecuali dalam jarak orde λ_T dekat dinding kotak.

26.6.2 Osilator Harmonik Satu Dimensi

Untuk osilator harmonik dalam satu dimensi, x , energinya diberikan oleh $\epsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ dan fungsi partisi $z = \exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) / [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]$. Jadi kemungkinannya adalah

$$p_n = \frac{\exp(-\beta\epsilon_n)}{z} = \exp(-n\beta\hbar\omega) [1 - \exp(\beta\hbar\omega)] \quad (26.52)$$

independen dari energi titik nol. Oleh karena itu, operator kepadatan

$$\hat{\rho} = \sum_{n=0}^{\infty} p_n |n\rangle p_n \langle n| \quad (26.53)$$

Nilai ekspektasi x^2 diberikan oleh

$$\langle x^2 \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{x}^2) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle \quad (26.54)$$

Dalam Lampiran I, ini ditunjukkan oleh Persamaan. (I.10) bahwa operator \hat{x}^2 dapat dinyatakan dalam operator menaikkan dan menurunkan a^\dagger dan a , menghasilkan

$$\hat{x}^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} + a a + \frac{a^\dagger a^\dagger}{2} \right). \quad (26.55)$$

Operator aa dan $a^\dagger a^\dagger$ tidak memiliki elemen diagonal, jadi $\langle n | \hat{x}^2 | n \rangle = \hbar(n + 1/2)/(m\omega)$.

Karena itu,

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \hbar(n + \frac{1}{2})/(m\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \epsilon_n / (m\omega^2) = \langle H \rangle / (m\omega^2). \quad (26.56)$$

Di sini, $\langle H \rangle = \hbar\omega[1/2 + (\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^{-1}]$ adalah energi rata-rata. Jadi energi potensial rata-rata adalah $(1/2)m\omega^2 \langle x^2 \rangle = (1/2) \langle H \rangle$ sama seperti rata-rata waktu energi potensial osilator harmonik klasik. Oleh karena itu, rata-rata energi kinetik adalah $H - (1/2)H = (1/2)H$, sama dengan rata-rata waktu energi kinetik osilator harmonik klasik.

Lihat Pathria [8, hlm. 113-115] untuk representasi matriks kerapatan ini dalam representasi x , di mana juga ditunjukkan bahwa $\langle x | \hat{\rho} | x \rangle$ mengikuti distribusi Gaussian.

26.6.3 Putar 1/2 Partikel

Dalam contoh sebelumnya, kita tidak menyertakan spin, jadi kita melanjutkan di sini untuk memperlakukan elektron yang memiliki spin 1/2. Kami akan mulai dengan memperlakukan keadaan murni dan kemudian melanjutkan untuk membahas keadaan statistik. Kita menggambarkan keadaan murni dengan

$$|x\rangle = c_1 |\alpha\rangle + c_2 |\beta\rangle \quad (26.57)$$

di mana, untuk beberapa sumbu z yang berubah-ubah, $|\alpha\rangle$ berarti spin up, $|\beta\rangle$ melambangkan spin down, dan c_1 dan c_2 adalah bilangan kompleks. $|\xi\rangle$ diasumsikan dinormalisasi, jadi $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$.

Operator kepadatan adalah operator proyeksi

$$\hat{\rho} = |x\rangle \langle x| = |c_1|^2 |\alpha\rangle \langle \alpha| + c_1 c_2^* |\alpha\rangle \langle \beta| + c_1^* c_2 |\beta\rangle \langle \alpha| + |c_2|^2 |\beta\rangle \langle \beta| \quad (26.58)$$

Dalam notasi matriks, Persamaan. (26.57) dapat ditulis sebagai spinor

$$x = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = c_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = c_{1\alpha} + c_{2\beta} \quad (26.59)$$

jadi matriks kerapatan yang sesuai dengan Persamaan. (26.58) adalah

$$\rho = xx' = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} (c_1^* c_2^*) = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1 c_2^* \\ c_1^* c_2 & |c_2|^2 \end{pmatrix} \quad (26.60)$$

yang Hermitian. Biasanya untuk mengekspresikan ρ dalam hal matriks spin Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad (26.61)$$

Ini memiliki sifat

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z; \sigma_y \sigma_z = -\sigma_z \sigma_y = i\sigma_x; \sigma_z \sigma_x = -\sigma_x \sigma_z = i\sigma_y; \\ \sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = E \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \text{tr } \sigma_y = \text{tr } \sigma_z = 0 \quad (26.62)$$

Hal ini berguna untuk menentukan besaran σ , yang komponen x, y, dan z-nya adalah matriks σ_x, σ_y , dan σ_z . Dengan mempelajari transformasi χ di bawah rotasi, dapat ditunjukkan bahwa nilai ekspektasi σ_x berubah seperti vektor [69, pp. 261-270]. Dalam pengertian ini, σ adalah representasi matriks dari operator vektor. Selain itu, kami mengakui bahwa $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ dan E merupakan himpunan independen linier dalam hal ρ dapat diperluas. Ini menghasilkan

$$\rho = \left(\frac{1}{2}\right) [E + \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}] \quad (26.63)$$

dimana

$$P_x = c_1^* c_2 + c_1 c_2^* = 2\text{Re}(c_1^* c_2), \quad P_y = \frac{(c_1^* c_2 - c_1 c_2^*)}{i} = 2\text{Im}(c_1^* c_2), \quad P_z = |c_1|^2 - |c_2|^2, \quad (26.64)$$

yang dapat diverifikasi sebagai berikut. Pertama, ambil jejak Persamaan. (26.63) dan sadari itu $\text{tr } \rho = 1$, $\text{tr } E = 2$ dan $\text{tr } \sigma = 0$, yang memverifikasi istilah $(1/2)E$. Kemudian kalikan Persamaan. (26.63) oleh σ_x dan ambil jejaknya untuk mendapatkan

$$\langle \sigma_x \rangle = \text{tr}(\sigma_x \rho) = \left(\frac{1}{2}\right) \text{tr}(\sigma_x^2) = P_x \quad (26.65)$$

dimana Persamaan. (26.62) telah digunakan. Dengan menggunakan bentuk eksplisit Persamaan. (26.60) untuk ρ , kita bisa hitung $\sigma_x \rho$ dan ambil jejaknya, sehingga memverifikasi P_x dalam Persamaan. (26.64). Melanjutkan serupacara untuk komponen y dan z, kita memverifikasi ekspresi untuk P_y dan P_z dan mendapatkan hasil

$$\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \mathbf{P} \quad (27.66)$$

Juga ternyata \mathbf{P} adalah vektor satuan, yang dikenal sebagai vektor polarisasi untuk keadaan murni χ dalam pertimbangan. Hal ini dapat dilihat dengan menulis $c_1 = |c_1|e^{i\gamma_1}$ dan $c_2 = |c_2|e^{i\gamma_2}$ dalam hal ini $c_1^* c_2 = |c_1||c_2|e^{i\gamma}$, dimana $\gamma = \gamma_2 - \gamma_1$. Kemudian $P_x = |c_1||c_2|\cos\gamma$ dan $P_y = |c_1||c_2|\sin\gamma$ Jadi

$$P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = 4|c_1|^2|c_2|^2 + (|c_1|^2 - |c_2|^2)^2 = (|c_1|^2 + |c_2|^2)^2 = 1 \quad (26.67)$$

Kita sekarang berada dalam posisi untuk berhubungan dengan momen magnetik elektron yang dimilikinya putar (1/2). Kami mengaitkan status "spin up" α dengan komponen spin (1/2) dan "spindown" kondisi β dengan komponen berputar $-(1/2)$. Untuk kesederhanaan, kami mendekati g-faktor untuk spin (sekitar 2.0023) oleh 2, sehingga momen magnet untuk spin up akan menjadi $-\mu_B \left(\frac{1}{2}\right) = -\mu_B$ dimana $\mu_B = e\hbar/(2mc) > 0$, adalah magneton Bohr dan tanda minus hasil dari muatan negatif elektron. Operator momen magnet dalam matriks notasi karena itu

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B \boldsymbol{\sigma} \quad (26.68)$$

dan Hamiltonian adalah :

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mu_B \sigma_z \quad (26.69)$$

Lebih banyak wawasan dapat diperoleh dengan mencatat bahwa ρ diberikan oleh Persamaan. (26.60) memiliki nilai eigen $\lambda = 1$ dan $\lambda = 0$. Selain itu, χ adalah vektor eigen ternormalisasi dari ρ sesuai dengan $\lambda = 1$, unikkecuali untuk faktor fase keseluruhan. Vektor eigen dari ρ yang sesuai dengan $\lambda = 0$ harus tegak lurus terhadap χ dan dapat dianggap $\chi_{\perp} = c_2^* \alpha - c_1^* \beta$ yang juga dinormalisasi. Operasi pada χ diberikan oleh Persamaan. (26.59) hasil

$$\rho \chi = \chi = (1/2)[\chi + \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma} \chi] \quad (26.70)$$

dari mana kita menyimpulkan bahwa $\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma} \chi = \chi$, jadi χ juga merupakan vektor eigen dari $\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ dengan vektor eigen 1. Demikian pula, operasi pada χ_{\perp} memberi

$$\rho \chi_{\perp} = 0 = (1/2)[\chi_{\perp} + \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma} \chi_{\perp}], \quad (26.71)$$

Jadi $\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma} \chi_{\perp} = -\chi_{\perp}$. Ini sama dengan mengatakan bahwa χ_{\perp} adalah status eigen operator $-\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ dengan nilai eigen 1. Oleh karena itu, untuk sumbu sepanjang \mathbf{P} , χ sesuai dengan "spin up" status dan χ_{\perp} sesuai dengan status "spin down". Ini menunjukkan bahwa operator $\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ adalah operator putaran untuk arah \mathbf{P} yang sesuai dengan σ_z untuk orisinal kami tetapi sewenang-wenang pilihan orientasi sumbu- z , konsisten dengan Persamaan. (26.68) untuk momen magnetoperator.

Untuk status statistik, yang kita tahu adalah probabilitas p_{α} berada di eigenstate $|\alpha\rangle$ dan p_{β} berada di eigenstate $|\beta\rangle$. Operator kepadatan adalah

$$\hat{\rho}^S = p_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| + p_{\beta} |\beta\rangle\langle\beta|, \quad (26.72)$$

dimana $|\alpha\rangle\langle\alpha|$ dan $|\beta\rangle\langle\beta|$ adalah operator proyeksi untuk masing-masing negara bagian. Koresponden- ing matriks kerapatan

$$\rho^S = \begin{pmatrix} p_{\alpha} & 0 \\ 0 & p_{\beta} \end{pmatrix} \quad (26.73)$$

adalah diagonal dengan elemen sama dengan p_{α} dan p_{β} . Kita bisa menulis ulang Persamaan. (26.73) dalam formulir

$$\rho^S = \left(\frac{1}{2}\right) [E + (p_{\alpha} - p_{\beta}) \sigma_z] \quad (26.74)$$

yang sangat berbeda dari ρ untuk keadaan murni yang diberikan oleh Persamaan. (26.60) untuk kasus di mana $|c_1|^2 = p_{\alpha}$ dan $|c_2|^2 = p_{\beta}$. Untuk keadaan statistik dan keadaan murni, harapannilai α akan menjadi p_{α} dan untuk β akan menjadi p_{β} . Ini mudah diverifikasi dengan mengambil jejak matriks kerapatan dengan operator proyeksi masing-masing. Misalnya, untuk keadaan murni

$$\text{tr}(\hat{\rho} |\alpha\rangle\langle\alpha|) = \langle\alpha| \hat{\rho} |\alpha\rangle + \langle\beta| \hat{\rho} |\alpha\rangle \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\alpha| \hat{\rho} |\alpha\rangle = |c|^2 = p_{\alpha}. \quad (26.75)$$

Tetapi setidaknya satu dari kuantitas $\langle\sigma x\rangle = P_x$ atau $\langle\sigma y\rangle = P_y$ tidak akan menjadi nol untuk yang murni keadaan, kecuali untuk nilai khusus $c_1 = 0$ atau $c_2 = 0$, dalam hal ini kedua matriks kepadatan mewakili keadaan murni yang sama. Di sisi lain, untuk status statistik $\langle\sigma x\rangle = \langle\sigma y\rangle = 0$.

Kita juga dapat membangun keadaan statistik berdasarkan keadaan χ dan χ_{\perp} dengan kepadatan operator

$$\hat{\rho}_{\chi}^S = p_{\chi} |\chi\rangle\langle\chi| + p_{\perp} |\chi_{\perp}\rangle\langle\chi_{\perp}|, \quad (26.76)$$

di mana p_{χ} dan p_{\perp} adalah probabilitas. Dengan menggunakan Persamaan. (26.63) untuk setiap keadaan murni dan mengingat bahwa $-\mathbf{P}$ sesuai dengan χ_{\perp} , kita menyimpulkan matriks kerapatan yang sesuai

$$\hat{\rho}_{\chi}^S = \left(\frac{1}{2}\right) [E + (p_{\chi} - p_{\perp}) \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\sigma}]. \quad (26.77)$$

Persamaan (26.77) menyerupai Persamaan. (26.74) tetapi sehubungan dengan sumbu **P**-axis, sebagai lawan dari kami sumbu z-axis sewenang-wenang asli. Untuk **P** tidak sepanjang sumbu z-axis, ini mewakili statistik yang berbeda menyatakan kecuali untuk nilai khusus $p_\alpha = p_\beta = p_x = p_\perp = 1/2$, dalam hal ini $\rho^S = \rho_x^S = (1/2) E$. Keadaan statistik seperti itu isotropik dalam arti nilai harapan untuk suatu keadaan orientasi apa pun sama dengan 1/2.

Ada hubungan yang menarik untuk nilai ekspektasi \mathcal{X} dan \mathcal{X}_\perp untuk ρ^S dan untuk α dan β di ρ_x^S . Jadi

$$tr(\rho^S|\mathcal{X}\rangle\langle\mathcal{X}|) = p_\alpha|c_1^2 + p_\beta|c_2|^2; tr(\rho^S|\mathcal{X}_\perp\rangle\langle\mathcal{X}_\perp|) = p_\alpha|c_2|^2 + p_\beta|c_1|^2, \quad (26.78)$$

yang berjumlah 1 sedangkan

$$tr(\rho_x^S|\alpha\rangle\langle\alpha|) = p_x|c_1^2 + p_\perp|c_2|^2; tr(\rho_x^S|\beta\rangle\langle\beta|) = p_x|c_2|^2 + p_\perp|c_1|^2, \quad (26.79)$$

yang juga berjumlah 1. Untuk status statistik isotropik, masing-masing probabilitas ini sama menjadi 1/2. Persamaan (26.78) dan (26.79) adalah kasus khusus dari Persamaan. (26.11) yang operatornya \hat{f} adalah operator proyeksi untuk suatu keadaan murni.

Untuk medan magnet **B**, yang demi kemudahan kita dapat menganggapnya sepanjang sumbu z, yaitu Hamiltonian akan menjadi $\mathcal{H} = \mu_B B \sigma_z$. Status eigen kemudian hanya α dan β dengan masing-masing energi $\mu_B B$ dan $-\mu_B B$. Untuk kesetimbangan termal, probabilitasnya adalah

$$p_\alpha = e^{-w}/(e^w + e^{-w}); p_\beta = e^w/(e^w + e^{-w}) \quad (26.80)$$

dengan $w = \beta\mu_B B$. Kemudian

$$\langle\sigma_z\rangle = (p_\alpha - p_\beta) = (e^{-w} - e^w)/(e^w + e^{-w}) = \tanh w \quad (26.81)$$

dan momen magnet adalah $\mu_z = -\mu_B \langle\sigma_z\rangle = \mu_B \tanh w$ searah B. kita bisa mendapatkan hasil terakhir ini dengan metode dasar, jadi gunakan statistic matriks kepadatan untuk masalah dua-keadaan sederhana ini berlebihan. Namun demikian, secara sederhana ini kasus, kita melihat secara rinci perbedaan antara keadaan murni dan keadaan statistik.

Lihat Schiff [57, hal. 382] untuk pengobatan putaran umum s .

Solusi 26.1. Matriks kepadatan masing-masing adalah

$$\rho^S = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (26.82)$$

dan

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}; \rho_2 = \begin{pmatrix} 1/2 & -i/2 \\ i/2 & 1/2 \end{pmatrix}; \rho_3 = \begin{pmatrix} 1/2 & e^{-i\gamma}/2 \\ e^{i\gamma}/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (26.83)$$

Untuk keempatnya, kemungkinan menemukan sistem di $|\alpha\rangle$ atau $|\beta\rangle$ adalah 1/2.

Untuk status statistik, $\langle\sigma\rangle = 0$ Untuk $|\phi_1\rangle, P_x = 1, P_y = 1$, dan $P_z = 0$. Untuk $|\phi_2\rangle, P_x = 0, P_y = 1$, dan $P_z = 0$, dan $P_z = 0$. Dan untuk $|\phi_3\rangle, P_x = \cos \gamma, P_y = \sin \gamma$, dan $P_z = 0$. Untuk tiga keadaan murni, vektor **P** tegak lurus dengan z-sumbu, tetapi spin di status eigen tersebut masih *memiliki kemungkinan* 1/2 berada di salah satu $|\alpha\rangle$ atau $|\beta\rangle$.

Contoh Soal 26.2. Bandingkan keadaan statistik $(1/3)|\alpha\rangle\langle\alpha| + (1/2)|\beta\rangle\langle\beta|$ dengan keadaan murni $|\phi\rangle = (\sqrt{1/3})|\alpha\rangle + (\sqrt{2/3})|\beta\rangle$. Berapa nilai \mathbf{P} untuk keadaan $|\phi_\perp\rangle$ yang tegak lurus dengan $|\phi\rangle$ dan apa yang akan menjadi matriks kerapatannya?

Solusi 26.2. Matriks kepadatan masing-masing adalah

$$\rho^S = \begin{pmatrix} 1/3 & 0 \\ 0 & 1/3 \end{pmatrix}; \quad \rho = \begin{pmatrix} 1/3 & e^{-i\gamma}\sqrt{2/9} \\ e^{i\gamma}\sqrt{2/9} & 2/3 \end{pmatrix} \quad (26.84)$$

Untuk keduanya, kemungkinan menemukan sistem di $|\alpha\rangle$ adalah $1/3$ dan di $|\beta\rangle$ adalah $2/3$. Untuk keadaan statistik, $\langle\sigma_x\rangle = \langle\sigma_x\rangle = 0$ dan $\langle\sigma_z\rangle = -1/3$. Untuk $|\phi\rangle$, $P_x = (2\sqrt{2}/3)\cos\gamma$, $P_y = (2\sqrt{2}/3)\sin\gamma$. Nilai \mathbf{P} untuk $|\phi_\perp\rangle$ akan menjadi negatif dari \mathbf{P} untuk $|\phi\rangle$. Dalam keseluruhan faktor fase, seseorang dapat mengambil $|\phi_\perp\rangle = \sqrt{2/3}e^{-i\gamma}|\alpha\rangle - \sqrt{1/3}|\beta\rangle$ dan matriks kerapatannya (yang tidak bergantung faktor fase keseluruhan) akan menjadi

$$\rho_\perp = \begin{pmatrix} 2/3 & -e^{-i\gamma}\sqrt{2/9} \\ -e^{i\gamma}\sqrt{2/9} & 1/3 \end{pmatrix} \quad (26.85)$$

26.7 Partikel yang Tidak Dapat Dibedakan

Misalkan kita memiliki sekumpulan partikel identik yang tidak dapat dibedakan satu sama lain dalam arti bahwa pertukaran pasangan partikel mana pun tidak akan mengarah ke keadaan kuantum baru. Kami akan menyebut partikel tersebut sebagai partikel yang tidak dapat dibedakan. Kemudian mekanika kuantum-Pertimbangan akan mengharuskan status kuantumnya memiliki sifat simetri tertentu, tergantung pada apakah mereka boson (spin integral) atau fermion (spin separuh integral). Jika mereka adalah boson (fermion), vektor gelombangnya harus simetris (antisimetris) di bawah pertukaran pasangan partikel mana pun. Untuk pembahasan yang sangat menyeluruh dari kasus umum, lihat Mesias [59, bab XIV]. Lihat Lampiran I untuk pengantar operator penciptaan dan pemusnahan yang dapat digunakan untuk membangun keadaan tersebut

Kita melanjutkan untuk mengilustrasikan persyaratan simetri ini untuk gas Bose dan Fermi yang ideal yang energi interaksi partikelnya diasumsikan dapat diabaikan. Hamiltonian untuk sistem seperti itu akan menjadi bentuknya

$$\widehat{\mathcal{H}}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\xi_i), \quad (26.86)$$

dimana ξ_i merepresentasikan koordinat, momenta, dan spin partikel i dan $\hat{h}(\xi)$ adalah Hamiltonian untuk partikel tunggal yang memiliki koordinat ξ , fungsi yang sama untuk setiap partikel. Untuk setiap partikel, kami memberi label status eigen dari satu set lengkap observasi komuter, termasuk \hat{h} , dengan satu bilangan α , di mana $\alpha = 1, 2, \dots$. Jadi,

$$\hat{h}u_\alpha(\xi) = \varepsilon_\alpha u_\alpha(\xi) \quad \text{untuk } \xi = \xi_1, \xi_2, \dots, \quad (26.87)$$

atau lebih ringkasnya $\hat{h}|\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\alpha\rangle$, di mana ε_α adalah energi dari keadaan α .

Setiap status kuantum yang berbeda secara fisik dari sistem \mathcal{N} boson atau fermion dapat dijelaskan dengan menetapkan himpunan $\{n_\alpha\}$ nomor pekerjaan n_α (terkadang disebut distribusi) untuk setiap status $|\alpha\rangle$. Jadi akan ada partikel n_1 dalam keadaan $|\alpha = 1\rangle$, n_2 partikel dalam $|\alpha = 2\rangle$, dan seterusnya, dengan pemahaman bahwa keadaan kosong hanya akan memiliki $n_\alpha = 0$. Karena setiap partikel akan berada dalam keadaan tertentu, kita harus memiliki

$$\sum_\alpha n_\alpha = \mathcal{N} \quad (26.88)$$

dan

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} = \varepsilon, \quad (26.89)$$

dimana ε adalah energi total.

Diberikan satu set nomor pekerjaan $\{n_{\alpha}\}$, kita fokus hanya pada subset dari nomor pekerjaan bukan nol, $n_{\alpha}, n_{\beta}, \dots, n_{\gamma}$, di mana sekarang $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ mewakili status eigen spesifik dari partikel tunggal Hamiltonian \hat{h} . Karena masing-masing nomor pekerjaan ini setidaknya sama dengan 1, paling banyak \mathcal{N} dari mereka. Fungsi gelombang percobaan dari bentuk

$$\psi\{n_{\alpha}\}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \prod_{i=1}^{n_{\alpha}} u_{\alpha} \prod_{j=n_{\alpha}+1}^{n_{\alpha}+n_{\beta}} u_{\beta}(\xi_j) \dots \prod_{k=N-n_{\gamma}}^{\mathcal{N}} u_{\gamma}(\xi_k) \quad (26.90)$$

di mana faktor n_{α} pertama adalah u_{α} , faktor n_{β} kedua adalah u_{β} , dan seterusnya, akan menjadi fungsi eigen dari total Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$ dengan energi ε , tetapi ini tidak dapat diterima karena menentukan partikel mana yang berada dalam keadaan tertentu. Akan tetapi, kita dapat memperoleh darinya fungsi gelombang yang memiliki sifat simetri yang diinginkan dengan menjumlahkan semua permutasi dari ξ_i sebagai berikut:

Untuk boson, kita menerapkan operator simetriisasi

$$S := \frac{1}{\mathcal{N}!} \sum_{all} P, \quad (26.91)$$

di mana jumlahnya berada di atas semua permutasi dan P adalah operator permutasi yang mengizinkan koordinat ξ_i . Untuk fermion kita menerapkan operator anti-simetriisasi

$$A := \frac{1}{\mathcal{N}!} \sum_{all} P(-1)^p, \quad (26.92)$$

dengan faktor $(-1)^p$ adalah $+1$ atau -1 sesuai dengan apakah permutasi p yang dihasilkan oleh P genap atau ganjil. Dalam menerapkan A ke $\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ dalam Persamaan. (26,90), kita segera melihat bahwa hasilnya nol jika ada $n_{\alpha} > 1$. Ini mengikuti karena satu kemungkinan permutasi akan melibatkan pertukaran dua partikel dalam keadaan yang sama, yang akan menghasilkan suku-suku bertanda berlawanan. Untuk mendapatkan hasil non-menghilang untuk fermion, semua status yang termasuk dalam himpunan bagian dari nomor pekerjaan tidak menghilang harus berbeda dan memiliki nomor pekerjaan yang sama dengan 1. Jadi untuk fermion, satu-satunya nomor pekerjaan yang mungkin untuk status partikel tunggal adalah 0 dan 1, yang setara dengan prinsip pengecualian Pauli.

Fungsi gelombang yang dinormalisasi dapat diperoleh sebagai berikut:

boson

$$\psi_{n_{\alpha}}^B(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \left[\frac{\mathcal{N}!}{n_{\alpha}! n_{\beta}! \dots n_{\gamma}!} \right]^{\frac{1}{2}} S \prod_{i=1}^{n_{\alpha}} u_{\alpha} \prod_{j=n_{\alpha}+1}^{n_{\alpha}+n_{\beta}} u_{\beta}(\xi_j) \dots \prod_{k=N-n_{\gamma}}^{\mathcal{N}} u_{\gamma}(\xi_k) \quad (26.93)$$

Dalam hal ini, penerapan S menghasilkan fungsi yang sama $n_{\alpha}!, n_{\beta}!, \dots, n_{\gamma}!$ kali, jadi hasilnya juga bisa ditulis

$$\psi_{n_{\alpha}}^B(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \left[\frac{n_{\alpha}! n_{\beta}! \dots n_{\gamma}!}{\mathcal{N}!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{dis} P \prod_{i=1}^{n_{\alpha}} u_{\alpha} \prod_{j=n_{\alpha}+1}^{n_{\alpha}+n_{\beta}} u_{\beta}(\xi_j) \dots \prod_{k=N-n_{\gamma}}^{\mathcal{N}} u_{\gamma}(\xi_k) \quad (26.94)$$

di mana sekarang jumlahnya hanya di atas $\mathcal{N}!/(n_\alpha!, n_\beta!, \dots, n_\gamma!)$ permutasi yang berbeda.

fermion

$$\begin{aligned}\Psi_{n_\alpha}^F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) &= [\mathcal{N}]^{1/2} A u_\alpha(\xi_1) u_\beta(\xi_2) \dots u_\gamma(\xi_N) \\ &= [\mathcal{N}]^{1/2} \sum_{\text{dis}} P(-1)^P u_\alpha(\xi_1) u_\beta(\xi_2) \dots u_\gamma(\xi_N)\end{aligned}\quad (26.95)$$

Akibatnya, untuk fermion, fungsi gelombang = dapat diekspresikan sebagai determinan Slater:

$$\Psi_{\{n_\alpha\}}^F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \left[\frac{1}{\mathcal{N}!} \right]^{1/2} \begin{bmatrix} u_\alpha(\xi_1) & u_\beta(\xi_1) & \dots & u_\gamma(\xi_1) \\ u_\alpha(\xi_2) & u_\beta(\xi_2) & \dots & u_\gamma(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(\xi_N) & u_\beta(\xi_N) & \dots & u_\gamma(\xi_N) \end{bmatrix}. \quad (26.96)$$

Lihat Lampiran I untuk cara alternatif dalam merepresentasikan status boson dan fermion dalam ruang vektor Dirac melalui operator creation.

Dari sudut pandang mekanika statistik, penghitungan jumlah keadaan mikro sangat berbeda untuk sistem boson identik, fermion, atau partikel klasik, yang singkatnya akan kita sebut sebagai '**boltzon**' karena mereka adalah jenis partikel yang diperlakukan oleh statistik Maxwell-Boltzmann. Untuk fungsi gelombang dari tipe $\Psi\{n_\alpha\}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ diberikan oleh Persamaan. (26,90), jumlah negara bagian merdeka adalah

$$\frac{\mathcal{N}!}{(n_\alpha! n_\beta! \dots n_\gamma!)}, \quad \text{untuk boltzon yang identik tetapi dapat dibedakan.} \quad (26.97)$$

Untuk boltzon yang tidak dapat dibedakan, angka ini dapat dikurangi dengan $\mathcal{N}!$, Seperti yang disarankan oleh Gibbs, untuk memberikan faktor bobot

$$W_G = \frac{1}{(n_\alpha! n_\beta! \dots n_\gamma!)}, \quad \text{untuk 'boltzons' yang tidak bisa dibedakan.} \quad (26.98)$$

Faktor pembobotan ini $W_G < 1$ kecuali $n_\alpha = n_\beta = \dots = n_\gamma = 1$ (atau 0, yang berarti disini state tidak termasuk) dimana $W_G = 1$. Jika fungsi gelombang pada persamaan (26,90) adalah digunakan untuk mewakili boson yang tidak bisa dibedakan, mereka hanya akan membentuk satu keadaan kuantum, seperti yang diwakili oleh Persamaan. (26.94). Jika fungsi dalam Persamaan (26,90) digunakan untuk merepresentasikan fermion yang tidak dapat dibedakan, fungsi tersebut tidak dapat merepresentasikan status kuantum kecuali semuanya berbeda, dalam hal ini fungsi tersebut hanya akan mewakili satu status yang diwakili oleh Persamaan. (26.96). Oleh karena itu, faktor pembobotan untuk setiap set konfigurasi $\{n_\alpha\}$ yang memenuhi Persamaan. (26.88) adalah

$$W_B = 1, \quad \text{untuk boson yang tidak bisa dibedakan, semua } \{n_\alpha\} \quad (26.99)$$

Dan

$$W_F = 1, \quad \text{untuk fermion yang tidak bisa dibedakan, } \{n_\alpha\} = 0, 1. \quad (26.100)$$

Orang mungkin bertanya dalam keadaan apa sistem boltzon, boson, dan fermion yang tidak bisa dibedakan akan mengarah ke jumlah status kuantum yang sama. Jawabannya adalah dalam kondisi di mana jumlah status partikel tunggal yang tersedia sangat besar dibandingkan dengan jumlah total partikel. Keadaan partikel tunggal dianggap dapat diakses jika faktor Boltzmann $\exp[-\beta \epsilon]$ tidak terlalu kecil. Dengan demikian akan ada sejumlah besar status yang dapat diakses pada suhu tinggi. Kemudian jika sistem tersebut juga cukup encer, kemungkinan status terisi ganda akan sangat kecil dan sebagian besar keadaan akan kosong atau terisi tunggal. Dalam kondisi ini, setiap set signifikan nomor okupasi hanya akan berisi satu dan nol, sehingga faktor bobot Gibbs-boltzon W_G untuk keadaan seperti itu praktis akan menjadi satu kesatuan.

Ising Model

Sampai sekarang kami telah membatasi sebagian besar perawatan kami pada sistem partikel yang berinteraksi secara lemah. Sejumlah fenomena baru, umumnya disebut sebagai fenomena kooperatif, muncul setiap kali partikel berinteraksi. Fenomena ini sering kali terdiri dari transisi fase, contohnya pencairan gas seperti yang dibahas dari sudut pandang termodinamika sehubungan dengan model van der Waals di Bab 9. Contoh lain adalah gangguan keteraturan transisi dalam paduan biner.

Bab ini dikhususkan terutama untuk mempelajari model yang dikenal sebagai Ising model yang merupakan model sederhana yang dapat ditelusuri untuk sistem magnet. Kami mulai dengan mempertimbangkan **spin Hamiltonian** dari bentuk

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (27.1)$$

di mana kuantitas \mathbf{S}_i memainkan peran spin yang terletak pada kisi, jumlahnya di atas semuanya situs kisi, dan J_{ij} adalah konstanta kopling. Spin Hamiltonian seperti itu adalah penyederhanaan drastis. Spin sebenarnya adalah pseudo-spin yang mungkin merupakan kombinasi dari spin dan momen sudut orbital. Interaksi itu sendiri terutama disebabkan oleh energi elektrostatis terkait dengan fungsi gelombang orbital yang berbeda yang diperlukan untuk membangun, menurut Prinsip eksklusi Pauli, fungsi gelombang antisimetris untuk setiap keadaan spin elektronik. Untuk motivasi yang disederhanakan dari Persamaan. (27.1), pembaca mengacu pada Ashcroft dan Mermin [58, hal. 679]. Versi sederhana dari spin Hamiltonian adalah **model Heisenberg** yaitu

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j}^{n,m} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (27.2)$$

Di sini, hanya ada satu konstanta penggandengan J dan jumlahnya hanya melebihi tetangga terdekatnya.

Model yang lebih sederhana adalah **model Ising** di mana spin diganti dengan kuantitas $\sigma_i = \pm 1$. Ini menghasilkan

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j}^{nn} \sigma_i \sigma_j = -J \sum_{i,j}^{nnp} \sigma_i \sigma_j \quad (27.3)$$

dimana jumlah kedua melebihi pasangan tetangga terdekat. Model ini hanya memunculkan dua status energi untuk sepasang spin tetangga terdekat, tetangga sejajar (1, 1 atau -1, -1) dengan energi $-J$ dan tetangga yang berlawanan (1, -1 atau -1, 1) dengan energi J . Meskipun ini penyederhanaan drastis, model Ising masih menghadirkan beberapa masalah yang menantang, meskipun itu memungkinkan solusi yang tepat untuk kisi dalam satu dan dua dimensi spasial.

27.1 Ising Model, Perlakuan Medan Rata – Rata

Dengan adanya medan magnet B , kita tulis Hamiltonian untuk model Ising dalam bentuk

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu^* B \sum_i \sigma_i, \quad (27.4)$$

dimana $\mu^* > 0$ adalah momen magnet (bukan potensial kimia) dan

$$J_{ij} = \begin{cases} J > 0 & \text{jika } i \text{ dan } j \text{ adalah tetangga yang berdekatan.} \\ 0 & \text{jika lainnya.} \end{cases} \quad (27.5)$$

Masih ada satu konstanta penggandaan J seperti pada Persamaan. (27.3) tetapi perubahan notasi ini akan memfasilitasi jumlahnya melebihi tetangga terdekat.

Kami menunjukkan dengan $\langle \sigma_i \rangle$ nilai rata-rata ansambel dari σ_i . Kemudian kami mengganti identitas

$$\sigma_i = (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle) + \langle \sigma_i \rangle \quad (27.6)$$

dan yang serupa untuk diperoleh σ_j

$$-\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle - \sum_{ij} J_{ij} (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle) (\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle) \quad (27.7)$$

di mana suku-suku silang telah digabungkan setelah pertukaran i dan j untuk memberikan faktor 2 di periode kedua. Kami akan menggunakan kondisi batas periodik sehingga semua situs kisi adalah setara. Jadi $\sigma_i = \sigma_j = \sigma$ dan Persamaan. (27.7) mengambil bentuk

$$-\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j = \frac{1}{2} N q \langle \sigma \rangle^2 - J q \langle \sigma \rangle \sum_i \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle) (\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle) \quad (27.8)$$

dimana N adalah jumlah lokasi kisi dan q adalah jumlah tetangga terdekat.

Istilah pada baris kedua Persamaan. (27.8) mewakili korelasi antara spin tetangga terdekat. Ini mungkin terlihat karena rata-ratanya akan hilang jika $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = \langle \sigma \rangle^2$ untuk $i \neq j$. Ini juga bisa dilihat karena rata-rata dari dua suku-suku yang pertama adalah $-1/2 J q \langle \sigma \rangle^2$ yang tidak akan sama dengan rata-rata ruas kiri kecuali spin tetangga terdekat tidak berkorelasi. Suku kedua di sisi kanan menyerupai termin Eq. (27.4) yang berisi medan magnet luar B . Ini menjadi lebih jelas jika kita memperkenalkan notasi

$$B_J := J q \langle \sigma \rangle / \mu^* \quad (27.9)$$

dalam hal ini Persamaan. (27.4) mengambil bentuk

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} N q \langle \sigma \rangle^2 - \mu^* (B - B_J) \sum_i \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle) (\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle). \quad (27.10)$$

Kuantitas B_J terlihat memainkan peran medan rata-rata yang dialami oleh spin yang dikarenakan kehadiran spin lainnya. **Pendekatan medan rata-rata**² terdiri dari pengabaian istilah korelasi, menghasilkan medan rata – rata Hamiltonian

$$\mathcal{H}_M = \frac{1}{2} N q \langle \sigma \rangle^2 - \mu^* (B + B_J) \sum_i \sigma_i. \quad (27.11)$$

Banyak buku juga mengabaikan istilah pertama dalam Persamaan. (27.11) karena hanya bergantung pada rata-rata jumlah dan tidak berperan dalam menghitung magnetisasi. Namun, mengabaikannya mengarah terhadap energi rata-rata untuk $B = 0$ yang terlalu besar dengan faktor 2; ini membutuhkan “patching” oleh faktor 1/2 dengan cara yang agak *ad hoc*.

Dengan menggunakan medan rata –rata Hamiltonian yang diberikan oleh Persamaan. (27.11), kami mendapatkan masalah untuk yang spinnya secara resmi independen. Karena itu, fungsi partisi kanonik untuk single spin

$$z = \exp [-\beta (1/2) J q \langle \sigma \rangle^2] 2 \cosh [\beta \mu^* (B + B_J)] \quad (27.12)$$

dan probabilitasnya adalah

$$p_+ = \frac{\exp[\beta\mu^*(B + B_J)]}{2\cosh[\beta\mu^*(B + B_J)]}; \quad p_- = \frac{\exp[-\beta\mu^*(B + B_J)]}{2\cosh[\beta\mu^*(B + B_J)]} \quad (27.13)$$

untuk $\sigma_i = \pm 1$, masing-masing. Perhatikan bahwa probabilitas ini tidak bergantung pada eksponensial faktor dalam z , yang berasal dari persamaan termin pertama. (27.11). Magnetisasi $\mathcal{M} = \mathcal{N}\mu^*\langle\sigma\rangle$, dimana

$$\langle\sigma\rangle = p_+ - p_- = \tanh[\beta\mu^*(B + B_J)] \quad (27.14)$$

Dan energi rata – ratanya adalah³

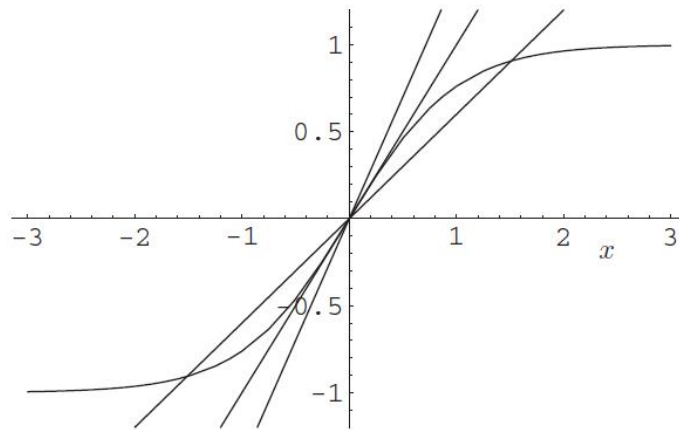
$$U = \langle H_M \rangle = -\frac{1}{2}JNq\langle\sigma\rangle^2 - \mu^*\mathcal{N}\mathcal{B}\langle\sigma\rangle. \quad (27.15)$$

Karena B_J diberikan oleh Persamaan. (27.9), kita melihat bahwa Persamaan. (27.14) dapat ditulis ulang dalam bentuk

$$\langle\sigma\rangle = \tanh[\beta\mu^*(B + Jq\langle\sigma\rangle/\mu^*)], \quad (27.16)$$

yang merupakan persamaan konsistensi diri untuk $\langle\sigma\rangle$. Kita dapat menyelesaikan persamaan ini secara grafis dengan mendefinisikan parameter tanpa dimensi

$$x = \beta\mu^*(B + Jq\langle\sigma\rangle/\mu^*). \quad (27.17)$$



GAMBAR 27-1 Grafik solusi dari Pers. (27.19) untuk $B = 0$. Kurvanya adalah $\tanh x$ dan garisnya memiliki kemiringan $k_B T / Jq$ dari 1.4, 1, dan 0.6. Ini hanya solusi untuk $x \neq 0$ untuk $k_B T / Jq < 1$.

Maka

$$\langle\sigma\rangle = -\frac{\mu^*B}{Jq} + \frac{k_B T}{Jq}x \quad (27.18)$$

Dan Persamaan (27.16), yang sekarang adalah $\langle\sigma\rangle = \tanh x$, berubah menjadi

$$-\frac{\mu^*B}{Jq} + \frac{k_B T}{Jq}x = \tanh x \quad (27.19)$$

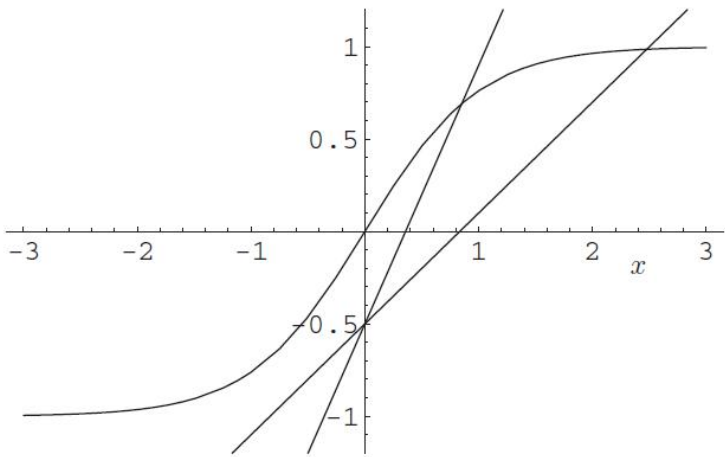
Dilihat sebagai fungsi x , sisi kiri Persamaan. (27.19) hanyalah garis lurus dari lereng $k_B T / Jq$ dan intersep $-\mu^*B / Jq$ dan sisi kanan adalah kurva yang dapat digambar satu kali dan untuk semua. Kasus $B = 0$ memiliki kepentingan khusus dan diilustrasikan pada Gambar 27–1. Karena itu, x hanya sebanding dengan $\langle\sigma\rangle$. Karena gradien $\tanh x$ adalah satu pada $x = 0$, kita melihatnya di sana adalah solusi untuk $x = 0$ asalkan $k_B T / Jq < 1$ dan sebaliknya tidak ada solusi. Ini mendefinisikan suhu kritis

$$T_c = qJ/k_B \quad (27.20)$$

di bawah ini ada magnetisasi spontan tanpa adanya magnet yang diterapkan bidang.

Perhatikan bahwa jika x adalah solusi, $-x$ juga solusi. Kemerosotan ini muncul karena $B = 0$ jadi tidak ada arah yang disukai untuk medan magnet spontan. Jika kita mulai dengan medan positif terhingga dan kemudian membiarkannya menyusut menjadi nol, kita akan membuat bias untuk solusi positif.

Solusi grafis untuk $B > 0$ diilustrasikan pada Gambar 27-2. Kami melihat solusi positif itu⁴ untuk x ada untuk semua nilai $k_B T/Jq$, tetapi untuk T besar sesuai dengan nilai kecil x dan oleh karena itu menjadi nilai kecil $\langle \sigma \rangle = \tanh x$. Pertimbangan serupa mengarah ke solusi negatif untuk semua T ketika $B < 0$.



GAMBAR 27–2 Solusi grafis dari Persamaan. (27.19) untuk $B > 0$, yaitu $\mu^* B/Jq = 0.5$ untuk ilustrasi. Kurva adalah $\tanh x$ dan garis memiliki kemiringan $k_B T/Jq$ sebesar 1.4 dan 0.5 Ada solusi positif untuk semua nilai $k_B T/Jq$ tapi yang untuk T besar sesuai dengan nilai kecil x dan oleh karena itu untuk nilai kecil $\langle \sigma \rangle = \tanh x$. Untuk $B < 0$, garis akan memiliki perpotongan positif dan solusi untuk x akan menjadi negatif.

Hasil sebelumnya dalam perkiraan bidang rata-rata sugestif tetapi tidak benar. Memang, dimungkinkan untuk menyelesaikan model Ising secara tepat dalam satu dimensi dan dua dimensi dan secara numerik dalam tiga dimensi dan lebih tinggi. Ada juga perkiraan yang lebih baik solusi untuk semua dimensi. Perbedaan yang paling serius terjadi pada satu dimensi di mana model medan rata-rata mengarah ke suhu kritis pada $k_B T_c/J = 2$ tetapi tepat solusi tidak menampilkan magnetisasi spontan. Dalam dimensi yang lebih tinggi, ada yang kritis suhu $T_c > 0$ tetapi nilai numerik $k_B T_c/J$ berbeda. Misalnya, file solusi dua dimensi yang tepat untuk kisi persegi, karena Onsager, memberi

$$\frac{k_B T_c}{J} = \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} = 2.26919, \tag{27.21}$$

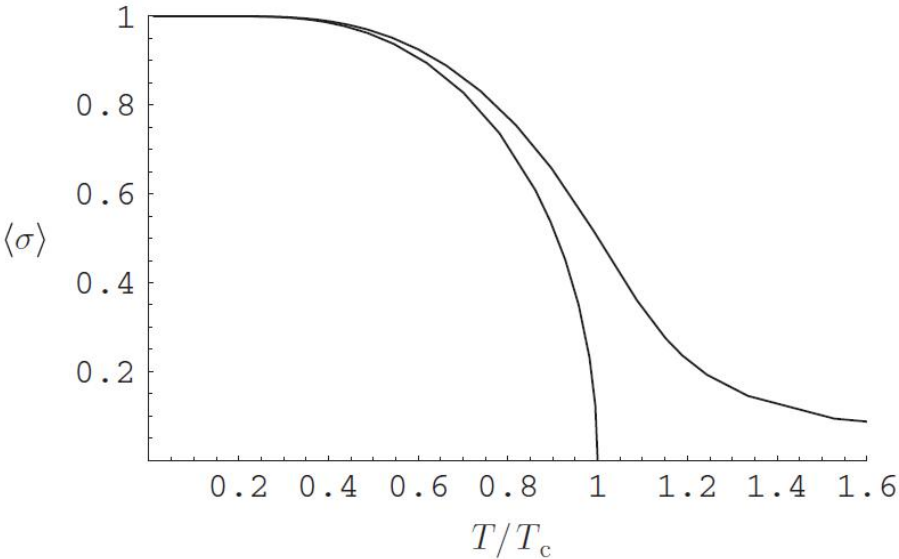
sedangkan pendekatan bidang rata-rata memberikan $k_B T_c/J = 4$. Beberapa nilai komparatif T_c diberikan pada Tabel 27–1. Kami melihat bahwa model mean field menunjukkan tren umum dengan dimensi tetapi jelas salah dalam detail karena korelasi diabaikan. Model cluster Boethe (lihat Pathria [8, p. 329]) memperhitungkan korelasi dari putaran tertentu dengan tetangganya tetapi semua interaksi lainnya (misalnya, interaksi dari tetangga dengan tetangga lain) diperhitungkan dengan lapangan yang berarti. Suhu kritis untuk model Boethe memenuhi

$$\frac{k_B T_c}{J} = \frac{2}{\ln[q/(q-2)]}. \tag{27.22}$$

Table 27–1 Values of $k_B T_c/J$ for the Ising Model for a “Simple Cubic” Lattice of Various Dimensionality According to Several Theories

Dimensionality	1	2	3	4	5	6	7
Exact	0	2.26919					
Numerical		2.26919	4.51153	6.68003	8.77739	10.8348	12.8690
Boethe	0	2.88539	4.93261	6.95212	8.96284	10.9696	12.9743
Mean field	2	4	6	8	10	12	14

Note: Numerical results are from Galam and Mauger [70].



GAMBAR 27-3 Magnetisasi tak berdimensi per spin, $\langle \sigma \rangle = \mathcal{M}/N\mu^*$, versus temperature tak berdimensi $t = T/T_c$, untuk $B = 0$ dan $b = \mu^*B/Jq = 0.05$ berdasar persamaan parametric Persamaan (27.23). Untuk $B = 0$, magnetisasinya nol untuk $T > T_c$ tetapi untuk $B > 0$ magnetisasinya melampaui T_c .

Dalam satu dimensi, $q = 2$ jadi Persamaan. (27.22) memberikan $T_c = 0$, dengan benar menunjukkan bahwa tidak ada fase transisi untuk $T > 0$.

Untuk model medan rata-rata, Gambar 27–3 menunjukkan plot magnetisasi tak berdimensi per spin, $\mathcal{M}/N\mu^* = \langle \sigma \rangle$, sebagai fungsi dari T/T_c untuk $B = 0$ dan $B > 0$. Plot ini dibangun dengan menulis Persamaan (27.14) dan (27.19) dalam bentuk parametrik

$$\langle \sigma \rangle = \tanh x; \quad t = \frac{\tanh x}{x} + \frac{b}{x}, \tag{27.23}$$

dimana suhu tak berdimensi $t:=T/T_c$ dan medan magnet tak berdimensi $b:=(\mu^*B/Jq) = (\mu^*B/k_B T_c)$. Untuk nilai tertentu b , seseorang dapat menetapkan nilai parameter x dan buat plot σ versus t . Untuk $b = 0$, kita melihat bahwa $\langle \sigma \rangle = 0$ untuk $T > T_c$ tetapi untuk $b > 0$ ia melampaui T_c , meskipun nilainya kecil.

Untuk kasus $B = 0$ kita bisa mendapatkan representasi seri untuk $1/t$ dalam istilah $m \equiv \sigma$ sebagai berikut: Untuk $B = 0$ kita dapat menghilangkan x dari Persamaan. (27.23) untuk mendapatkan

$$m = \tanh (m/t) = \frac{e^{2m/t} - 1}{e^{2m/t} + 1}. \tag{27.24}$$

Kemudian kita dapat mencari nilai m/t , yang berarti mencari kebalikan dari fungsi tangen hiperbolik untuk mendapatkan

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{2m} \ln \left(\frac{1+m}{1-m} \right) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{m^{2p}}{2p+1}, \tag{27.25}$$

di mana rangkaian tersebut bertemu untuk $|m| < 1$. Jadi

$$t = \frac{1}{1 + m^2/3 + m^4/5 + \dots} = 1 - m^2/3 - 4m^4/45 + \dots, \tag{27.26}$$

yang dapat diselesaikan hingga urutan terendah untuk diberikan

$$m = \sqrt{3}(1 - t)^{1/2}, \tag{27.27}$$

Persamaan (27.27) menunjukkan bagaimana magnetisasi naik dari nol saat T sedikit berkurang T_c dan eksponen $1/2$ disebut sebagai eksponen kritis. Dalam satu dimensi, kita tahu dari solusi eksak yang $T_c =$

0, jadi sebenarnya tidak ada eksponen kritis dalam kasus itu. Untuk dua dimensi, eksponen kritis yang benar adalah $1/8$ untuk kisi persegi dan kira-kira 0,313 untuk kisi kubik sederhana dalam tiga dimensi. Seperti halnya dengan T_c sendiri, teori medan rata-rata menunjukkan beberapa kecenderungan kualitatif tetapi detailnya pasti salah.

Dengan diferensiasi U dari Persamaan. (27.15) kita bisa menghitung kapasitas panas, tapi kita harus ingat bahwa $\sigma \equiv m$ bergantung pada T . Jadi

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = -N J q (m + b) \frac{\partial m}{\partial T}. \quad (27.28)$$

Untuk menghitung derivatif dari m , kita tulis Persamaan (27.16) dalam bentuk

$$m = \tanh \left[\frac{1}{t} (b + m) \right]. \quad (27.29)$$

Maka

$$\frac{\partial m}{\partial T} = \text{sech}^2 \left[\frac{1}{t} (b + m) \right] \left[\frac{1}{t} \frac{\partial m}{\partial T} - \frac{1}{t^2 T_c} (b + m) \right], \quad (27.30)$$

yang bisa kita selesaikan untuk memperoleh

$$\frac{\partial m}{\partial T} = - \frac{(b + m)(1 - m^2)}{t^2 - t(1 - m^2)} \frac{1}{T_c}, \quad (27.31)$$

dimana kita menggunakan $\text{sech}^2 [(b + m)/t] = 1 - m^2$. Kombinasikan Persamaan. (27.28) dan (27.31) didapat

$$\frac{C_V}{N k_B} = \frac{(b + m)(1 - m^2)}{t^2 - t(1 - m^2)}. \quad (27.32)$$

Persamaan (27.32), bagaimanapun, tidak terlalu mencerahkan, jadi kami perkenalkan $x = (b + m)/t$ seperti pada Persamaan. (27.23) dan setelah beberapa aljabar, didapatkan persamaan parametrik

$$t = \frac{\tanh x}{x} + \frac{b}{x}; \quad \frac{C_V}{N k_B} = \frac{x^2 (\tanh x + b) \text{sech}^2 x}{(\tanh x + b) \text{sech}^2 x}. \quad (27.33)$$

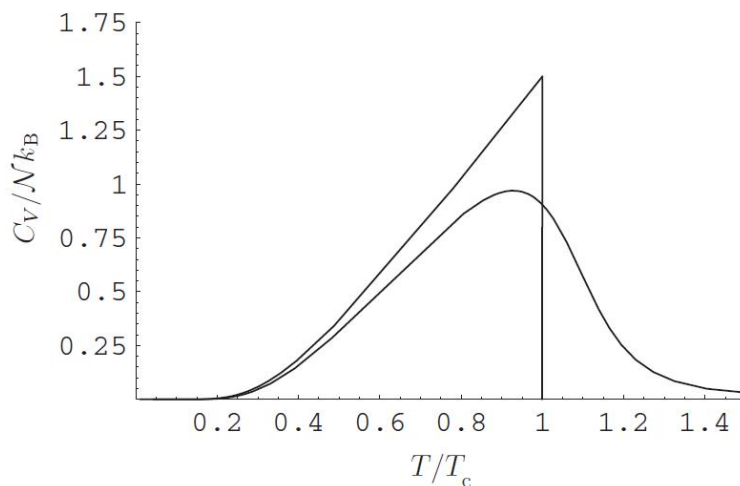
Gambar 27-4 menunjukkan plot C_V/Nk_B melawan T/T_c untuk $B = 0$ dan $B > 0$. Untuk $B = 0$ ada sebuah puncak tajam pada $C_V/Nk_B = 3/2$ pada $T = T_c$ dan kapasitas panas nol untuk $T > T_c$. Ketinggian puncak ini tidak jelas dari Persamaan. (27.32) atau (27.33) karena fungsinya terputus-putus di $T = T_c$ untuk $b = 0$. Ini dapat dihitung dengan mudah, bagaimanapun, dengan mengganti Persamaan. (27.27), yang bertahan untuk $t \approx 1$, ke Persamaan. (27.15) agar $B = 0$ diperoleh

$$U/N = - (1/2) J q m^2 = - (3/2) k_B (T_c - T); \quad T \approx T_c, \quad (27.34)$$

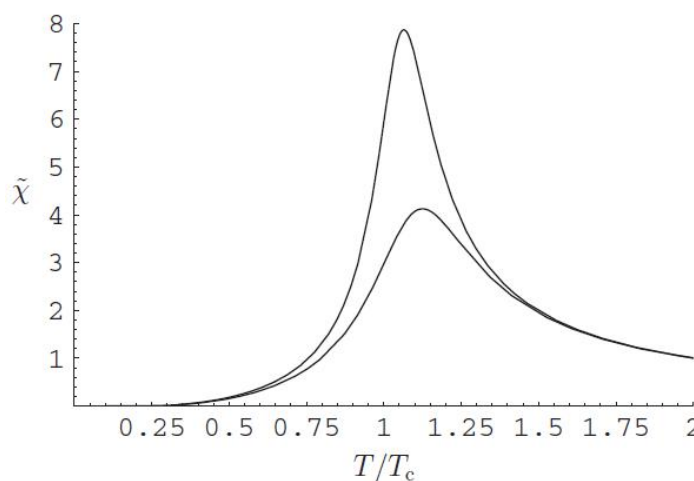
Dan kemudian diferensialkan terhadap T .

Teknik diferensiasi implisit yang sama dapat digunakan untuk menghitung kerawanan magnet

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = N \mu^* \frac{\partial m}{\partial B} = \frac{N \mu^* 2}{k_B T_c} \frac{1 - m^2}{t - (1 - m^2)}. \quad (27.35)$$



GAMBAR 27-4 Kapasitas panas tak berdimensi per spin, C_V/Nk_B , versus temperature tak berdimensi, $t = T/T_c$, dan $b = \mu^*B/Jq = 0.05$ berdasar kepada persamaan parametric Pers. (27.33). Untuk $B = 0$, kapasitas panas naik ke sebuah puncak tajam dan turun ke nol untuk $T > T_c$ tetapi untuk $B > 0$ kapasitas panasnya melampaui T_c .



GAMBAR 27-5 Kerawanan magnet tak berdimensi, $\bar{\chi}$, versus temperature tak berdimensi, $t = T/T_c$, dan $b = \mu^*B/Jq = 0.05$ (puncak rendah) dan $b = 0.02$ (puncak tinggi)berdasar kepada persamaan parametric Pers. (27.37). Untuk $B = 0$, kerawanan magnetnya berbeda seiring $T \rightarrow T_c$

Untuk $t \gg 1$ kita punya $m \ll 1$ jadi

$$\chi \approx \frac{\mathcal{N}\mu^{*2}}{k_B(T - T_c)}, \tag{27.36}$$

yang dikenal sebagai Curie Weiss Law. Persamaan parametrik untuk kasus umum adalah

$$t = \frac{\tanh x}{x} + \frac{b}{x}; \quad \tilde{\chi} := \frac{\chi k_B T_c}{\mathcal{N}\mu^{*2}} = \frac{x \operatorname{sech}^2 x}{(\tanh x + b) - x \operatorname{sech}^2 x}. \tag{27.37}$$

Gambar 27–5 menunjukkan plot kerentanan tak berdimensi $\tilde{\chi}$ sebagai fungsi dari $t = T/T_c$ untuk dua medan magnet positif. Saat kekuatan medan berkurang, puncak di sekitar $t = 1$ menjadi semakin tinggi dan akhirnya menyimpang seiring $B \rightarrow 0$. Kita bisa melihat perbedaan natural ini dengan mengganti Persamaan. (27.27) menjadi Persamaan. (27.35) untuk mendapatkan

$$\tilde{\chi} \approx \frac{1}{2}(1 - t)^{-1} \text{ untuk } t < 1 \text{ dan } t \approx 1. \tag{27.38}$$

Jadi χ menyimpang seperti $(1 - t)^{-\gamma}$ dengan eksponen kritis $\gamma = 1$. Meskipun model medan rata-rata salah, nilai γ ini mendekati nilai 1.2-1.4 yang diukur untuk sistem magnet [8, hal. 336].

27.2 Statistik Pasangan

Pemahaman lebih lanjut tentang model Ising dapat diperoleh dengan mempelajari **statistik pasangan tetangga terdekat**. Untuk melakukan ini, kami mengikuti Pathria [8, hal. 318] dan perkenalkan notasi berikut ini:

- \mathcal{N} = jumlah putaran
- \mathcal{N}_+ = jumlah total putaran "naik"
- \mathcal{N}_- = jumlah putaran "turun"
- \mathcal{N}_{++} = jumlah total pasangan tetangga terdekat "naik-naik"
- \mathcal{N}_{--} = jumlah total dari pasangan tetangga terdekat "turun-turun"
- \mathcal{N}_{+-} = jumlah total pasangan tetangga terdekat "berlawanan"

Secara umum, kita pasti memiliki $\mathcal{N} = \mathcal{N}_+ + \mathcal{N}_-$. Kami menangani kasus batas periodic kondisi sehingga semua situs kisi setara. Maka dari itu:

$$q\mathcal{N}_+ = 2\mathcal{N}_{++} + \mathcal{N}_{+-}; \quad q\mathcal{N}_- = 2\mathcal{N}_{--} + \mathcal{N}_{+-}. \quad (27.39)$$

Jika kita menjumlahkan persamaan ini, kita mendapatkan $q\mathcal{N}/2 + \mathcal{N}_{++} + \mathcal{N}_{--} + \mathcal{N}_{+-}$ yang merupakan ekspresi yang benar untuk jumlah total pasangan. Untuk \mathcal{N} tertentu, kami memilih \mathcal{N}_+ dan \mathcal{N}_{++} menjadi variabel independen dan dapatkan jumlah yang tersisa:

$$\mathcal{N}_- = \mathcal{N} - \mathcal{N}_+ \quad (27.40)$$

$$\mathcal{N}_{+-} = q\mathcal{N}_+ - 2\mathcal{N}_{++} \quad (27.41)$$

$$\mathcal{N}_{--} = q\mathcal{N}/2 + \mathcal{N}_{++} - q\mathcal{N}_+. \quad (27.42)$$

Bagian dari Ising Hamiltonian yang tidak bergantung pada medan magnet adalah

$$-\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j = -J(\mathcal{N}_{++} - \mathcal{N}_{+-}) = -J(q\mathcal{N}/2 + 4\mathcal{N}_{++} - 2q\mathcal{N}_+) \quad (27.43)$$

dan momen magnet untuk konfigurasi seperti itu adalah

$$M = \mu^*(\mathcal{N}_+ - \mathcal{N}_-) = \mu^*(2\mathcal{N}_+ - \mathcal{N}). \quad (27.44)$$

Kesulitan memecahkan masalah Ising, bahkan untuk medan magnet nol, dapat diapresiasi dengan menyadari bahwa itu berarti menghitung semua kemungkinan konfigurasi \mathcal{N}_+ dan \mathcal{N}_{++} , sebuah masalah kombinatorial yang sulit.

27.2.1 Pasangan Statistik untuk Medan Rata-Rata

Kita dapat mempelajari lebih lanjut tentang sifat dari pendekatan medan rata-rata dengan mengambil rata-rata persamaan di atas. Rata-rata Persamaan. (27.43) dengan korelasi diabaikan, jadi $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma \rangle^2$, memberi

$$-q\mathcal{N}\langle \sigma \rangle^2/2 = -J(q\mathcal{N}/2 + 4\langle \mathcal{N}_{++} \rangle - 2q\langle \mathcal{N}_+ \rangle) \quad (27.45)$$

dan rata rata dari Persamaan (27.44) memberikan

$$\mathcal{N}\langle \sigma \rangle = 2\langle \mathcal{N}_+ \rangle - \mathcal{N}. \quad (27.46)$$

Oleh karena itu kita dapat memecahkan Persamaan. (27.45) dan (27.46) untuk \mathcal{N}_+ dan \mathcal{N}_{++} dan menggunakannya untuk menghitung rata-rata $\langle \mathcal{N}_- \rangle$, $\langle \mathcal{N}_{--} \rangle$, dan $\langle \mathcal{N}_{+-} \rangle$ dari Persamaan. (27.40) menjadi (27.42). Kemudian mengingatnya jumlah total pasangan adalah $q\mathcal{N}/2$, kita dapat menghitung probabilitas berikut:

$$p_+ := \frac{\langle \mathcal{N}_+ \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{1}{2}(1 + \langle \sigma \rangle), \quad (27.47)$$

$$p_- := \frac{\langle \mathcal{N}_- \rangle}{\mathcal{N}} = \frac{1}{2}(1 - \langle \sigma \rangle), \quad (27.48)$$

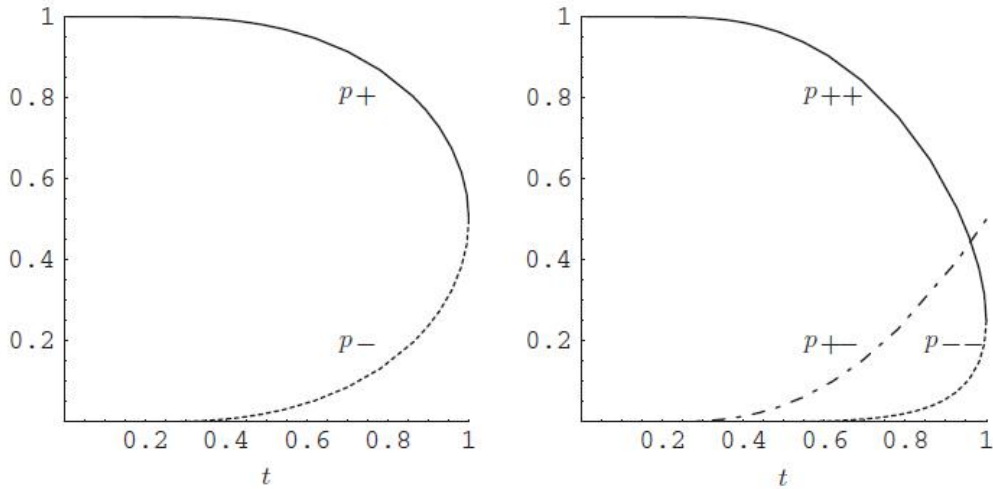
$$p_{++} := \frac{\langle \mathcal{N}_{++} \rangle}{\mathcal{N}q/2} = \frac{1}{4}(1 + \langle \sigma \rangle)^2 = p_+^2, \quad (27.49)$$

$$p_{+-} := \frac{\langle \mathcal{N}_{+-} \rangle}{\mathcal{N}q/2} = \frac{1}{2}(1 + \langle \sigma \rangle)(1 - \langle \sigma \rangle) = 2p_+p_-, \quad (27.50)$$

$$p_{--} := \frac{\langle \mathcal{N}_{--} \rangle}{\mathcal{N}q/2} = \frac{1}{2}(1 - \langle \sigma \rangle)^2 = p_-^2, \quad (27.51)$$

Kami mengamati bahwa p_{++} , p_{+-} , dan p_{--} hanyalah suku-suku dalam pemuaian $(p_+ + p_-)^2$. Ini menunjukkan bahwa putaran didistribusikan secara acak dalam perkiraan bidang rata-rata dan lebih lanjut menekankan bahwa korelasi telah diabaikan. Plot probabilitas ini sebagai fungsi suhu ditunjukkan pada Gambar 27-6 untuk $B \rightarrow 0$ dari nilai positif. Pada suhu kritis, $\langle \sigma \rangle = 0$ jadi $p_+ = p_- = 1/2$, $p_{++} = p_{--} = 1/4$, dan $p_{+-} = 1/2$. Dari bentuk p_{+-} dan p_{--} plot, kami melihat bahwa Putaran "turun" cenderung

terbentuk dalam isolasi saat suhu naik dan hanya membentuk signifikan jumlah pasangan "turun-turun" di dekat suhu kritis.



27.3 Solusi Satu Dimensi untuk Medan Nol

Dalam satu dimensi dengan kondisi batas periodik, adalah mungkin untuk menyelesaikan dengan tepat Ising model untuk $B = 0$ dengan metode yang agak dasar yang mendemonstrasikan secara eksplisit caranya korelasi itu masuk. Kita bisa menulis Hamiltonian dalam bentuk

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j = -J \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sigma_i \sigma_{j+1} = -J \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \tau_i, \quad (27.52)$$

dimana pasangan operatornya $\tau_i = \sigma_i \sigma_{j+1}$. Untuk kondisi batas periodik, kami punya $\sigma_{N+1} = \sigma_1$, sehingga mudah untuk melihat bahwa pasangan operator berkorelasi karena

$$\prod_{i=1}^{\mathcal{N}} \tau_i = \prod_{i=1}^{\mathcal{N}} \sigma_i \sigma_{j+1} = \prod_{i=1}^{\mathcal{N}} \sigma_i^2 = 1. \quad (27.53)$$

Perhatikan bahwa τ_i mengambil nilai ± 1 . Fungsi partisi kanonik untuk keseluruhan sistem karena itu

$$Z = \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_{\mathcal{N}}} \exp \left[y \sum_i \sigma_i \sigma_{j+1} \right] = 2 \sum_{\tau_1} \dots \sum_{\tau_{\mathcal{N}}} \exp \left[y \sum_i \tau_i \right], \quad (27.54)$$

dimana jumlahnya dibatasi oleh Persamaan. (27.53) dan $y := \beta J$. Faktor 2 di sisi kanan muncul karena sebagai himpunan rentang σ_i melebihi nilainya satu kali, himpunan τ_i jarak melebihi nilai mereka dua kali.⁵

Pada awalnya kita mengabaikan Persamaan kendala. (27.53) dan evaluasi sisi kanan Persamaan. (27.54) untuk mendapatkan

$$Z = 2 \sum_{\tau_1} e^{y\tau_1} \dots \sum_{\tau_{\mathcal{N}}} e^{y\tau_{\mathcal{N}}} = 2(e^y + e^{-y})^{\mathcal{N}} = 2(2 \cosh y)^{\mathcal{N}}, \quad \text{tidak ada pembatas.} \quad (27.55)$$

Persamaan (27.55) akan benar untuk rantai dengan panjang \mathcal{N} dengan ujung terbuka, kecuali tidak semua putaran akan setara untuk rantai seperti itu. Namun, ini adalah efek yang sangat kecil untuk \mathcal{N} besar karena pecahan dari spin nonequivalent adalah $2/\mathcal{N}$.

Untuk menjelaskan kendala Persamaan. (27.54) karena kondisi batas periodik, kami memperluas binomial di Persamaan. (27.55) untuk mendapatkan

$$2(e^y + e^{-y})^{\mathcal{N}} = 2 \sum_{r=1}^{\mathcal{N}} \frac{\mathcal{N}!}{r!(\mathcal{N}-r)!} (e^y)^{\mathcal{N}-r} (e^{-y})^r. \quad (27.56)$$

Karena kendala tersebut, yang seharusnya kita miliki adalah jumlah yang sama tetapi dengan semua istilah untuk nilai ganjil r hilang. Untuk mencapai ini, kami mencatat seri terkait

$$2(e^y - e^{-y})^{\mathcal{N}} = 2 \sum_{r=1}^{\mathcal{N}} \frac{\mathcal{N}!}{r!(\mathcal{N}-r)!} (e^y)^{\mathcal{N}-r} (-e^{-y})^r. \quad (27.57)$$

di mana semua suku dengan r ganjil masuk dengan tanda minus. Jika kita menambahkan dua seri ini, kita dapatkan dua kali suku dengan genap r , dua kali lipat jumlah yang kita inginkan. Fungsi partisi yang benar untuk kondisi batas periodik karena itu

$$Z = 2 \frac{(e^y + e^{-y})^{\mathcal{N}} + (e^y - e^{-y})^{\mathcal{N}}}{2} = (e^y + e^{-y})^{\mathcal{N}} + (e^y - e^{-y})^{\mathcal{N}}. \quad (27.58)$$

Dalam hal fungsi hiperbolik,

$$Z = (2 \cosh y)^{\mathcal{N}} + (2 \sinh y)^{\mathcal{N}}, \quad (27.59)$$

yang sesuai dengan hasil pasti yang diperoleh dengan menggunakan matriks transfer, yang kami sajikan di bagian selanjutnya.

27.4 Matriks Transfer

Dengan menggunakan teknik komputasi yang disebut dengan matriks transfer, kita dapat memperoleh suatu eksak solusi untuk model Ising dalam satu dimensi bahkan dengan adanya medan magnet. Untuk kondisi batas periodik dalam satu dimensi, kita dapat menulis Ising Hamiltonian dalam bentuk

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sigma_i \sigma_{i+1} - (1/2) \mu^* B \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} (\sigma_i + \sigma_{i+1}). \quad (27.60)$$

$$\exp(-\beta \mathcal{H}) = \exp \left[y \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sigma_i \sigma_{i+1} + (x/2) \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right], \quad (27.61)$$

Maka

di

mana $x = \beta \mu^* B$ dan $y = \beta J$. Fungsi partisi diberikan oleh

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}=\pm 1} \exp(-\beta \mathcal{H}) \equiv \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_{\mathcal{N}}=\pm 1} \exp(-\beta \mathcal{H}). \quad (27.62)$$

Karena eksponensial suatu penjumlahan dapat ditulis sebagai perkalian eksponensial, Persamaan. (27.61) bisa ditulis sebagai produk dari segi bentuk

$$\exp[y \sigma_i \sigma_{i+1} + (x/2)(\sigma_i + \sigma_{i+1})]. \quad (27.63)$$

Istilah

seperti itu hanya bergantung pada produk $\sigma_i \sigma_{i+1}$, yang hanya dapat mengambil nilai ± 1 , dan jumlah $\sigma_i + \sigma_{i+1}$, yang hanya dapat menerima nilai $-2, 0, 2$, terlepas dari nilainya dari i . Oleh karena itu, untuk apa saja nilai i , ekspresi yang diberikan oleh Persamaan. (27.63) hanya dapat menerima file nilai $\exp(x+y)$, $\exp(-y)$, dan $\exp(x-y)$. Dengan demikian, fungsi partisi dapat ditulis dalam bentuk

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}=\pm 1} \langle \sigma_1 | \hat{P} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | \hat{P} | \sigma_3 \rangle \cdots \langle \sigma_{N-1} | \hat{P} | \sigma_N \rangle \langle \sigma_N | \hat{P} | \sigma_1 \rangle, \quad (27.64)$$

dimana

\hat{P} adalah operator dengan representasi matriks

$$P = \begin{pmatrix} e^{y+x} & e^{-y} \\ e^{-y} & e^{y-x} \end{pmatrix}. \quad (27.65)$$

Dalam

representasi matriks ini, bra $\langle 1 |$ diwakili oleh vektor baris $(1, 0)$, bra $\langle -1 |$ diwakili oleh vektor baris $(0, 1)$, dan kets $| 1 \rangle$ dan $| -1 \rangle$ diwakili oleh transposes masing-masing, yaitu vektor kolom. Sebagai contoh,

$$\langle 1 | \hat{P} | 1 \rangle = (1 \ 0) \begin{pmatrix} e^{y+x} & e^{-y} \\ e^{-y} & e^{y-x} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (1 \ 0) \begin{pmatrix} e^{y+x} \\ e^{-y} \end{pmatrix} = e^{y+x}, \quad (27.66)$$

sedang

kan

$$\langle -1 | \hat{P} | 1 \rangle = (0 \ 1) \begin{pmatrix} e^{y+x} & e^{-y} \\ e^{-y} & e^{y-x} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (0 \ 1) \begin{pmatrix} e^{y+x} \\ e^{-y} \end{pmatrix} = e^{-y}. \quad (27.67)$$

Karena

$\sum_{\sigma_i=\pm 1} |\sigma_i\rangle\langle\sigma_i| = |1\rangle\langle 1| + |-1\rangle\langle -1|$ sama dengan operator unit dalam ruang dua keadaan untuk nilai i apa pun, kita memiliki Z

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \langle \sigma_1 | \hat{P}^N | \sigma_1 \rangle = \text{trace } \hat{P}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N, \quad (27.68)$$

dimana

λ_1 dan λ_2 adalah nilai eigen dari matriks P .

Oleh karena itu, fungsi partisi dapat dihitung dengan mendiagonalisasi matriks P , yang dapat dicapai dengan pemecahan

$$\det \begin{vmatrix} e^{y+x} - \lambda & e^{-y} \\ e^{-y} & e^{y-x} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (27.69)$$

Ini menghasilkan

$$\lambda^2 - 2\lambda e^y \cosh x + e^{2y} - e^{-2y} = 0, \quad (27.70)$$

yang

menghasilkan nilai eigen

$$\lambda_{1,2} = e^y \cosh x \pm \sqrt{e^{2y} \sinh^2 x + e^{-2y}}, \quad (27.71)$$

di

mana tanda plus cocok dengan subskrip 1.

Pertama-tama kami memeriksa kasus-kasus yang membatasi dan kemudian kasus umum. Untuk $y = 0$, itulah kasusnya dari putaran noninteracting dalam medan magnet, kami memperoleh $\lambda_1 = 2 \cosh x$ dan $\lambda_2 = 0$ menghasilkan $Z = (2 \cosh x)^N$, yang merupakan hasil umum untuk sistem paramagnetik dua status. Di dalam kasus, energi internal $U/N = \mu^* B \tanh x$, magnetisasi adalah $M/N\mu^* = \tanh x$, dan entropinya adalah $S/Nk_B = x - x \tanh x + \ln(1 + e^{-2})$, yang berarti 0 untuk $T = 0$ dan $\ln 2$ untuk $T = \infty$ seperti yang diharapkan.

Untuk $x = 0$, yang merupakan kasus interaksi spin-spin tetapi dalam medan magnet nol, kita memperoleh $\lambda_1 = 2 \cosh y$ dan $\lambda_2 = 2 \sinh y$, menghasilkan

$$Z = (2 \cosh y)^N + (2 \sinh y)^N = (2 \cosh y)^N [1 + (\tanh y)^N] \quad (27.72)$$

dalam

perjanjian dengan Persamaan. (27.59). Faktor $[1 + (\tanh y)^N]$ dalam Persamaan. (27.72) rentang nilainya antara 1 dan 2 dan ternyata tidak menjadi penting dalam menghitung energi, meskipun itu dapat disimpan untuk alasan estetika untuk mendapatkan entropi $S = k_B \ln 2$ pada $T = 0$ karena keadaan

dasar merosot dua kali lipat (semua $\sigma_i = 1$ atau semua $\sigma_i = -1$). Namun, entropi kecil ini di $T = 0$ bukan berorde \mathcal{N} dan merupakan teknis yang tidak penting, seperti yang akan kita lihat selanjutnya.

Energi dalamnya adalah

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\mathcal{N}J \left\{ \tanh y + \frac{(\tanh y)^{\mathcal{N}-1} \text{sech}^2 y}{1 + (\tanh y)^{\mathcal{N}}} \right\}, \quad (27.73)$$

yang dapat juga dituliskan

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\mathcal{N}J \tanh y \left[\frac{1 + a^{\mathcal{N}-2}}{1 + a^{\mathcal{N}}} \right], \quad (27.74)$$

dimana

$a := \tanh y$. Karena $0 \leq a \leq 1$, istilah dalam tanda kurung siku yang melibatkan a hampir sama menjadi 1 untuk \mathcal{N} yang besar. Untuk $\mathcal{N} > 2$ itu sama dengan 1 di Sebuah = 0 dan $a = 1$. Ini memiliki maksimum⁶ nilai $1 + 0.55693/\mathcal{N}$ untuk \mathcal{N} yang sangat besar dekat $a = 1$. Oleh karena itu, istilah dalam tanda kurung di Persamaan. (27,74) dapat diabaikan dan energi internal untuk $B = 0$ menjadi

$$U_0 = -\mathcal{N}J \tanh y. \quad (27.75)$$

Oleh

karena itu, kapasitas panas yang sesuai untuk $B = 0$

$$C_0 = \frac{\partial U_0}{\partial T} = -\mathcal{N}k_B(\beta J)^2 \text{sech}^2 y. \quad (27.76)$$

Saat T

meningkat, C_0 meningkat dari nol, melewati puncak yang mulus, dan kemudian menurun ke nol pada T tinggi. Jadi, tidak ada tanda transisi fasa pada $T > 0$.

Entropi diberikan oleh

$$S/k_B = \beta U + \ln Z = \beta U + \mathcal{N}y + \mathcal{N} \ln(1 + e^{-2y}) + \ln[1 + (\tanh y)^{\mathcal{N}}]. \quad (27.77)$$

Untuk

$T \rightarrow \infty$, $y \rightarrow 0$, dan $S/k_B \rightarrow \mathcal{N} \ln 2$ karena populasi $\sigma_i = \pm 1$ sama. Untuk $T \rightarrow 0$, $y \rightarrow \infty$, $\beta N \rightarrow -Ny$ (yang membatalkan $\mathcal{N}y$ istilah dari $\ln Z$), $\ln(1 + e^{-2y}) \rightarrow 0$ dan $\tanh y \rightarrow 1$, jadi hanya istilah terakhir yang berkontribusi, menghasilkan $S/k_B \rightarrow \ln 2$, karena keadaan dasar yang merosot dua kali lipat yang disebutkan di atas. Sejak, bagaimanapun, istilah terakhir di Persamaan. (27.77) bukan dari urutan \mathcal{N} , itu bisa diabaikan. Jadi entropi untuk $B = 0$ diberikan oleh

$$S_0/k_B = \mathcal{N}y(1 - \tanh y) + \mathcal{N} \ln(1 + e^{-2y}). \quad (27.78)$$

Yang

lebih menarik adalah magnetisasi yang dapat dihitung dari partisi penuh fungsi yang diberikan oleh Persamaan. (27.68), yaitu dari

$$M = k_B T \frac{\partial}{\partial B} \ln[\lambda_1^{\mathcal{N}} + \lambda_2^{\mathcal{N}}], \quad (27.79)$$

⁶Maksimum terjadi pada nilai a yang memenuhi $\mathcal{N}a^2 + 2a^{\mathcal{N}} = \mathcal{N} - 2$. Kita bisa mendapatkan solusi perkiraan dengan mengatur $a = 1 - b/\mathcal{N}$ dan mencatat bahwa $a^{\mathcal{N}} = e^{-b}$ sebagai $\mathcal{N} \rightarrow \infty$. Jadi akar terjadi kira-kira $a^2 = 1 - (2/\mathcal{N})(1 + e^{-b})$ atau $a = 1 - (1/\mathcal{N})(1 + e^{-b})$. Ini memberi $1 + e^{-b} = b$ yang solusinya $b = 1.27846$. Kemudian faktor dalam tanda kurung di Persamaan. (27.74) menjadi sekitar $1 + (1/\mathcal{N})(2be^{-b}) = 1 + 0.55693/\mathcal{N}$. Sebuah solusi numerik dari persamaan eksak memberikan nilai yang sesuai $1 + 5.5684 \times 10^{-6}$ untuk $\mathcal{N} = 10^5$, dalam keadaan persetujuan yang baik.

menghasilkan

$$\frac{M}{\mathcal{N}\mu^*} = \frac{\lambda_1^{\mathcal{N}-1} \partial \lambda_1 / \partial x + \lambda_2^{\mathcal{N}-1} \partial \lambda_2 / \partial x}{\lambda_1^{\mathcal{N}} + \lambda_2^{\mathcal{N}}}. \quad (27.80)$$

Tetapi

$$\frac{\partial \lambda_{1,2}}{\partial x} = \pm \frac{e^y \sinh x}{\sqrt{e^{2y} \sinh^2 x + e^{-2y}}} \lambda_{1,2}, \tag{27.81}$$

di

mana tanda plus pergi dengan subskrip 1 dan tanda minus pergi dengan subskrip 2. The Oleh karena itu, momen magnet diberikan oleh

$$\frac{M}{N\mu^*} = \frac{\sinh x}{\sqrt{\sinh^2 x + e^{-4y}}} \frac{\lambda_1^N - \lambda_2^N}{\lambda_1^N + \lambda_2^N}. \tag{27.82}$$

Hal

penting yang harus diperhatikan tentang Persamaan. (27.82) adalah proporsional dengan $\sinh x$ yang berubah menjadi nol sebagai $x \rightarrow 0$, sementara semua faktor lainnya tetap berhingga. Sejak $x = \beta\mu^* B$, ini berarti tidak ada magnetisasi spontan untuk $B = 0$ pada setiap $T > 0$. Dengan kata lain, ini solusi tepat untuk model Ising satu dimensi tidak menampilkan transisi fase, sebaliknya model dalam satu dimensi. Dalam hal ini, model medan rata-rata secara kualitatif salah. Kesimpulan yang sama akan mengikuti dari mengabaikan nilai eigen yang lebih kecil λ_2 in perbandingan dengan λ_1 , dalam hal ini faktor terakhir dalam Persamaan. (27,82) akan menjadi kesatuan.

Dalam hal interaksi antar spin sangat kuat, sehingga $y = J / k_B T \gg 1$, salah satunya memiliki kira-kira

$$\lambda_{1,2} \approx e^y \cosh x \pm e^y \sinh x = e^{y \pm x}. \tag{27.83}$$

Dalam

hal ini, seperti $y \rightarrow \infty$, Persamaan. (27.82) menjadi

$$M \approx N\mu^* \tanh Nx \tag{27.84}$$

yang

memiliki kemiringan sangat besar sebanding dengan N^2 sebagai $x \rightarrow 0$. Hal ini terkadang diinterpretasikan untuk menyarankan bahwa transisi fase akan terjadi pada $T = 0$, yaitu, secara efektif $T_c = 0$. Penafsiran alternatif akan mencatat bahwa medan magnet yang sangat kecil akan mengarah terhadap magnetisasi saturasi $M = N\mu^*$ saat T mendekati nol. Bidang seperti itu membutuhkan untuk memenuhi $\mu^* B > k_B T / N$.

27.5 Metode Solusi Lain

Model Ising telah diselesaikan secara tepat dalam dua dimensi untuk beberapa kisi dan pendekatan dengan berbagai metode dalam ruang dengan dimensi yang lebih tinggi. Lihat Pathria dan Beale [9, hal. 488] untuk diskusi ekstensif tentang model Ising dua dimensi dan beberapa model terkait. Mereka melaporkan nilai kritis $K_c = J / k_b T_c$ untuk beberapa solusi yang tepat. Untuk solusi Onsager dari kisi persegi, yang disebutkan sebelumnya, $K_c = (1 / 2) \sinh^{-1} (1) = (1/2) \ln (\sqrt{2} + 1) \approx 0.4407$. Untuk kisi segitiga, $K_c = (1 / 2) \sinh^{-1} (1/\sqrt{3}) \approx 0.2747$ dan untuk kisi sarang lebah, $K_c = (1 / 2) \sinh^{-1} (\sqrt{3}) \approx 0.6585$. Dalam tiga dimensi, solusi numerik [70] menghasilkan $K_c = 0.36982, 0.15740, \text{ dan } 0.10209$ masing-masing untuk kisi berlian kubik, FCC, dan BCC. Dalam banyak kasus, terkait eksponen kritis telah dihitung. Meskipun model Ising cukup sederhana, model ini telah merangsang banyak aktivitas dan telah menghasilkan wawasan penting yang berguna dalam memahami model yang lebih realistis. Metodologi Renormalization Group (RG), yang dibahas secara singkat di bawah ini, telah digunakan secara ekstensif untuk mensimulasikan model Ising dan telah menyebabkan kemajuan besar dalam studi fase transisi dalam model yang lebih realistis.

27.6 Simulasi Monte Carlo

Seperti yang telah kita lihat, solusi model Ising dengan menggunakan pendekatan medan rata-rata tidak benar karena korelasi di antara putaran tidak diperhitungkan. Monte Carlo Simulasi (MC) adalah alat penting yang dapat digunakan untuk memasukkan korelasi tersebut. Bisa juga digunakan untuk memecahkan banyak masalah lain dalam fisika statistik serta bidang lainnya. ini subjek besar yang hanya bisa kami berikan pengantar. Untuk perawatan komprehensif, pembaca dirujuk ke sejumlah buku terbaru, [71-74].

27.6.1 Simulasi MC dari Model Ising

Kami memperkenalkan simulasi komputer dengan menggunakan metode MC untuk menangani model Ising menjadi dua dimensi untuk kisi persegi. Ide dasarnya adalah bekerja dengan sistem persegi yang memiliki $n \times n$ spin, yang masing-masing dapat mengambil nilainya $s_i = \pm 1$. Kami mendefinisikan konfigurasi file sistem menjadi spesifikasi himpunan $\{s_i\}$ dari $\mathcal{N} = n^2$ nilai spin. Lebih mudah untuk berpikir dari $\{s_i\}$ sebagai vektor dengan komponen $s_1, s_2, ..., s_N$. Dengan tidak adanya medan magnet, maka energi dari konfigurasi seperti itu dianggap

$$E(\mathbf{s}) = -\frac{J}{2} \sum_{i,j}^{nn} s_i s_j = -J \sum_{i,j}^{nnp} s_i s_j, \tag{27.85}$$

dimana

jumlah pertama melebihi tetangga terdekat dan jumlah kedua melebihi tetangga terdekat pasangan. Tujuan dari simulasi ini adalah untuk menemukan sekumpulan konfigurasi seperti itu probabilitas $P(\mathbf{s})$ dari setiap konfigurasi sebanding dengan faktor Boltzmann-nya,

$$P(\mathbf{s}) \propto \exp[-\beta E(\mathbf{s})]. \tag{27.86}$$

Ini

dapat dilakukan dengan melakukan penelusuran acak melalui ruang konfigurasi di langkah-langkah yang disebut langkah MC. Pada akhir langkah ke- k , kita anggap konfigurasinya adalah pada keadaan \mathbf{s} dan kemudian melanjutkan melalui aturan, yang akan dibahas di bawah ini, untuk membentuk sebuah konfigurasi \mathbf{s}' pada langkah MC berikutnya, $k + 1$. Ini dicapai dengan cara **Markov proses** [75, hal. 135], yang menurutnya probabilitas transisi bersyarat $W_k(\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{s}')$ ke keadaan \mathbf{s}' , mengingat terjadinya keadaan \mathbf{s} pada langkah k , hanya bergantung pada keadaan sebelumnya \mathbf{s} , tidak tergantung pada keadaan sebelumnya \mathbf{s}'' pada langkah $p < k$. Proses ini berulang besar-besaran beberapa kali, menghasilkan apa yang disebut rantai Markov. Langkah-langkahnya konfigurasi ruang sering disebut sebagai langkah waktu MC yang dibayangkan terjadi pada interval yang sama dari beberapa waktu MC tanpa dimensi (tetapi tidak kontinu), $t = k$. Namun, perkembangan melalui ruang konfigurasi melalui langkah-langkah waktu MC seharusnya tidak bingung dengan mengikuti dinamika sistem secara real time, seperti yang terjadi di a simulasi yang disebut dinamika molekuler.⁷

Kami akan melanjutkan untuk membahas algoritma tertentu, biasanya mengacu pada **algoritma Metropolis** [76]. Algoritma ini menggunakan metode pengambilan sampel MC untuk proses Markov itu mengarah ke distribusi Boltzmann. Ini telah digeneralisasikan oleh Hastings [77] untuk mengobati banyak masalah lain dengan metode serupa. Algoritma Metropolis dapat diimplementasikan oleh dimulai dengan beberapa konfigurasi awal yang berubah-ubah, misalnya \mathbf{s} , memiliki energi $E(\mathbf{s})$, secara acak memilih spin tertentu, membalikkan nilainya ($1 \rightarrow -1$ atau $-1 \rightarrow 1$) dan menghitung energi $E(\mathbf{s})$ dari konfigurasi percobaan pada langkah 1. Pemintalan seperti itu dapat dipilih dengan membangkitkan⁸ bilangan pseudo-random, r antara 0 dan 1, dan membandingkan Nr dengan bilangan yang digunakan untuk memberi label pada setiap spin, $1, 2, ..., N$, untuk melihat mana yang paling dekat.

Jika spin yang dipilih adalah di perbatasan persegi $n \times n$, seseorang menggunakan kondisi batas periodik (dalam x dan arah y) untuk memastikan putaran tetangga terdekat yang hilang. Kemudian pada langkah 1 uji coba konfigurasi \mathbf{s}' ditolak atau diterima menurut aturan berikut, bergantung pada perbedaan energi $\Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s}) = E(\mathbf{s}') - E(\mathbf{s})$:

- Jika $\Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s}) < 0$, konfigurasi trial diterima dan menjadi konfigurasi aktual pada langkah waktu MC berikutnya (awalnya, langkah waktu 1).
- Jika $\Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s}) > 0$, konfigurasi pada langkah waktu MC berikutnya adalah konfigurasi trial \mathbf{s}' dengan probabilitas $\exp[-\beta \Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s})]$, tetapi kembali ke konfigurasi sebelumnya \mathbf{s} dengan probabilitas $1 - [\exp[-\beta \Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s})]]$. Ini dapat dilakukan dengan membandingkan bilangan pseudo random r antara 0 dan 1 dengan faktor Boltzmann $\exp[-\beta \Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s})]$.

Proses yang sama ini kemudian diulangi untuk maju dari langkah 1 ke langkah 2, dll., Hingga sangat besar nomor $N' \gg N$ langkah MC sudah diambil. Rantai MC akan mulai mengikuti lintasan dalam ruang konfigurasi yang kira-kira sesuai dengan distribusi Boltzmann. Kemudian dengan mempelajari fungsi korelasi antara konfigurasi \mathbf{s} pada langkah q dan \mathbf{s}'' at langkah $q - m$ untuk $q > N'$ yang cukup besar, interval langkah waktu m MC dapat ditetapkan di luar itu korelasi menjadi dapat diabaikan. Ini menetapkan waktu korelasi MC berdimensi, $\tau = m$. Pada tahap itu, seseorang dapat mulai menyimpan ini secara statistik independen konfigurasi pada interval langkah p untuk beberapa $p > m$ dan set konfigurasi ini dianggap mewakili distribusi konfigurasi Boltzmann. Dari itu distribusi, berbagai jumlah bunga dapat dihitung; misalnya rata-rata nilai putaran atau korelasi putaran yang dipisahkan oleh jarak tertentu. Seperti yang dibahas di bawah ini, Pertimbangan lain diperlukan untuk mendapatkan simulasi yang efisien.

⁷Untuk sistem klasik, dinamika molekul dapat diselesaikan dengan mengintegrasikan Newton secara numerik persamaan untuk sistem partikel N , mengingat beberapa kondisi awal.

⁸Sejumlah algoritme untuk menghasilkan bilangan pseudo-random sudah tersedia. Lihat [73, bab 16] untuk diskusi ekstensif.

⁹Teorema untuk rantai MC [75, hal. 142] ada untuk menunjukkan beberapa kondisi di mana hal ini akan terjadi.

Jadi apa dasar fisik dari algoritma Metropolis? Ini didasarkan pada apa yang disebut persamaan induk dari bentuk¹⁰

$$P_{k+1}(\mathbf{s}) - P_k(\mathbf{s}) = \sum_{\mathbf{s}'} \{-W_k(\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{s}')P_k(\mathbf{s}) + W_k(\mathbf{s}' \rightarrow \mathbf{s})P_k(\mathbf{s}')\}. \quad (27.87)$$

Dalam Persamaan. (27.69), jumlah $P_k(\mathbf{s})$ mewakili probabilitas berada di keadaan \mathbf{s} pada langkah k . Namun, setelah distribusi kesetimbangan tercapai, $P_{k+1}(\mathbf{s}) - P_k(\mathbf{s}) = 0$, jadi jumlah $P_k(\mathbf{s})$ menjadi tidak tergantung pada k . Secara khusus, kami ingin mereka cenderung ke Distribusi Boltzmann

$$P_k(\mathbf{s}) \rightarrow P(\mathbf{s}) = (1/Z) \exp[-\beta E(\mathbf{s})], \quad (27.88)$$

dimana Z adalah fungsi partisi yang dibutuhkan untuk menormalkan P . Kemudian Persamaan. (27,87) menjadi

$$0 = \sum_{\mathbf{s}'} \{-W_k(\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{s}') \exp[-\beta E(\mathbf{s})] + W_k(\mathbf{s}' \rightarrow \mathbf{s}) \exp[-\beta E(\mathbf{s}')]\}, \quad (27.89)$$

dimana fungsi partisi telah dibatalkan.

Sebagai panduan untuk menemukan algoritma yang akan mengarah pada distribusi yang diinginkan, kami menginginkannya untuk memastikan bahwa semua status sistem dapat diakses, meskipun

kemungkinannya mungkin menjadi kecil. Dalam bahasa simulasi MC, ini disebut sebagai "ergodisitas", tetapi seharusnya jangan bingung dengan hipotesis ergodik untuk ansambel mikrokanonis di klasik mekanika statistik [14, hal. 144]. Kami kembali sebentar ke persamaan utama Persamaan. (27,87) dan perhatikan bahwa $\sum_{\mathbf{s}'} W_k(\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{s}') = 1$, sehingga dapat ditulis ulang sebagai

$$P_{k+1}(\mathbf{s}) = \sum_{\mathbf{s}'} W_k(\mathbf{s}' \rightarrow \mathbf{s}) P_k(\mathbf{s}'), \quad (27.90)$$

yang memiliki bentuk persamaan matriks kecuali matriksnya adalah stokastik. Sebagai $k \rightarrow \infty$, kami ingin $P_\infty(\mathbf{s})$ mendekati distribusi Boltzmann. Tapi kami ingin menghindari apa yang disebut siklus batas di mana sistem, yang dimulai dalam beberapa keadaan $P_0(\mathbf{s}'')$ mencapai dinamika ekuilibrium di mana hanya sebagian dari keadaan sistem yang dikunjungi [73, hal. 37].

Dengan pertimbangan di atas, kita perlu ingat bahwa sebenarnya tidak mengikuti dinamika sebenarnya dari sistem, jadi yang kita butuhkan hanyalah algoritme yang mengarah efisien ke distribusi yang benar. Ini dapat dilakukan dengan memanfaatkan file prinsip keseimbangan rinci, yang menurut kami memenuhi Persamaan. (27.89) dengan membuat masing-masing istilah dalam jumlah yang sama dengan nol, menghasilkan

$$W_k(\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{s}') \exp[-\beta E(\mathbf{s})] = W_k(\mathbf{s}' \rightarrow \mathbf{s}) \exp[-\beta E(\mathbf{s}')]. \quad (27.91)$$

¹⁰ Dalam literatur MC, persamaan ini sering ditulis dengan notasi $P_s(t) \equiv P_k(\mathbf{s})$, di mana $t = k$ adalah waktu MC tanpa dimensi. Kemudian $P_{k+1}(\mathbf{s}) - P_k(\mathbf{s}) = P_s(t+1) - P_s(t)$. Dalam hal itu, $P_s(t+1) - P_s(t)$ akan menjadi terbatas menuju pendekatan turunan $dP_s(t)/dt$ dan Persamaan. (27.87) dapat ditulis sebagai diferensial persamaan dengan besaran W dianggap sebagai laju transisi. Meskipun ini umum, ini menyesatkan sehingga kami hindari penggunaannya.

Meskipun Persamaan. (27.91) tidak perlu untuk memenuhi Persamaan. (27,89), itu adalah kondisi yang cukup. Bisa ditulis dalam formulir

$$W_k(\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{s}') = \exp[-\beta \Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s})] W_k(\mathbf{s}' \rightarrow \mathbf{s}), \quad (27.92)$$

di mana $\Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s}) = E(\mathbf{s}') - E(\mathbf{s})$, jadi kita hanya perlu berurusan dengan perbedaan energi konfigurasi. Karena faktor $\exp[-\beta \Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s})]$ tidak pernah nol, akan selalu ada sebuah *probabilitas bukan nol* untuk kembali dari \mathbf{s}' ke \mathbf{s} jika ada *probabilitas bukan nol* untuk pergi dari \mathbf{s} ke \mathbf{s}' jadi tidak ada kemungkinan siklus batas. Algoritma Metropolis adalah cara yang nyaman dan efisien untuk memenuhi Persamaan. (27.92). Seperti disebutkan di atas, kita mulai dengan keadaan \mathbf{s} dan memilih keadaan \mathbf{s} secara acak. Lalu kita bisa memilih untuk menolak atau menerima keadaan itu sehingga kemungkinannya

$$W_k(\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{s}') = W_0 \begin{cases} 1 & \text{for } \Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s}) < 0 \\ \exp[-\beta \Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s})] & \text{for } \Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s}) \geq 0. \end{cases} \quad (27.93)$$

Then evidently

$$W_k(\mathbf{s}' \rightarrow \mathbf{s}) = W_0 \begin{cases} 1 & \text{for } \Delta E(\mathbf{s}, \mathbf{s}') < 0 \Rightarrow \Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s}) \geq 0 \\ \exp[-\beta \Delta E(\mathbf{s}, \mathbf{s}')] & \text{for } \Delta E(\mathbf{s}, \mathbf{s}') \geq 0 \Rightarrow \Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s}) < 0. \end{cases} \quad (27.94)$$

U

untuk $\Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s}) < 0$, kita dapat mengganti baris teratas Persamaan. (27.93) dan intinya Persamaan. (27.94) menjadi Persamaan. (27.92) dan pastikan bahwa itu memenuhi. Demikian pula, untuk $\Delta E(\mathbf{s}', \mathbf{s}) \geq 0$, kita bisa mengganti garis bawah Persamaan. (27.93) dan baris atas Persamaan. (27.94) menjadi Persamaan. (27,92) dan melihat bahwa itu memenuhi. Karena $W_0 = 0$ dapat dibatalkan setelah pergantian ini, itu bisa dipilih untuk kenyamanan. Pilihan yang sangat efisien adalah $W_0 = 1$, yang mengarah ke probabilitas maksimum bahwa keadaan baru akan diterima. Dengan $W_0 = 1$, Persamaan. (27.93) memberi algoritma Metropolis. ¹¹

Meskipun deskripsi simulasi MC di atas menyajikan metodologi dasar, itu menghilangkan banyak pertimbangan praktis. Misalnya, bahkan untuk sistem yang cukup kecil dengan $n = 50$, $\mathcal{N} = n^2 = 2500$, jadi ada $2^{2500} \approx 10^{753}$ kemungkinan konfigurasi. Pada prinsipnya, seseorang dapat menghitung faktor Boltzmann untuk masing-masingnya, menjumlahkan hasilnya untuk mendapatkan partisi fungsi, dan karenanya menghitung probabilitas Boltzmann untuk masing-masing, tapi itu akan melibatkan begitu banyak perhitungan sehingga tidak masuk akal. Untungnya, kebanyakan konfigurasi seperti itu memiliki banyak hal energi yang lebih tinggi daripada yang lain, dan karena itu faktor Boltzmann jauh lebih kecil, sangat kecil mereka dapat diabaikan. Algoritme Metropolis menghindari masalah ini hanya dengan pengambilan sampel konfigurasi tersebut yang memiliki probabilitas signifikan dalam distribusi Boltzmann (**Pengambilan sampel Boltzmann**). Teknik ini merupakan contoh pengambilan sampel yang penting membuat simulasi MC mudah dikerjakan untuk banyak aplikasi lain.

Namun demikian, seseorang masih harus mengembangkan kriteria praktis untuk menentukan jumlahnya \mathcal{N}' dari iterasi yang diperlukan agar rantai Markov menyesuaikan diri menjadi perkiraan Distribusi Boltzmann. Selain itu, ukuran sistem akan dibatasi oleh waktu dan biaya aktual bahwa komputer harus berjalan untuk menghitung dan menyimpan distribusi ekuilibrium secara akurat.

¹¹Karena kami menggunakan kondisi neraca rinci, hanya dua konfigurasi yang terlibat dalam pemutakhiran dari MC langkah k ke langkah $k + 1$. Jadi jika \mathbf{s} tidak menjadi \mathbf{s}' pada langkah $k + 1$, ia tetap \mathbf{s} dengan probabilitas $[1 - \exp [- \beta E (\mathbf{s}', \mathbf{s})]]$.

Untungnya, masalahnya telah dipelajari dengan baik dan algoritma yang efisien telah dibuat. Beberapa dari sampel ini berputar dalam beberapa urutan sampai semua \mathcal{N} putaran telah diambil sampelnya setidaknya sekali, yang disebut MC menyapu, dan kemudian bergantung pada aturan empiris untuk memutuskan berapa banyak Penyapuan MC diperlukan untuk menghitung rantai MC Boltzmann dengan akurasi yang wajar [73, hal. 55]. Lihat juga [78, 79] untuk beberapa teknik khusus. Aturan empiris bisa jadi ditetapkan dengan melakukan simulasi untuk sistem yang solusi analitisnya tersedia. Lihat gambar 16.1 dari [9, hal. 643] untuk grafik kalor jenis dari model Ising dua dimensi yang dihitung dengan simulasi MC dibandingkan dengan yang dihitung dari solusi yang tepat. Dalam hal ini, untuk $n = 128$, 10^5 sapuan memberikan kesesuaian yang baik kecuali mendekati suhu kritis di mana 10^6 sapuan diperlukan. Secara umum, aturan empiris untuk memutuskan keakuratan distribusi kesetimbangan yang disimulasikan harus ditetapkan oleh menjalankan simulasi lebih lama dan membandingkan dengan hasil sebelumnya. Bagaimanapun, satu juga harus menjalankan simulasi dengan kondisi awal yang berbeda untuk melihat apakah hasilnya secara statistik setara.

Hanya dengan melihat konfigurasi yang dihasilkan oleh simulasi MC dapat mengungkapkan pola itu sangat berbeda pada suhu tinggi dan rendah. Pada suhu rendah, perbedaan dalam konfigurasi energi sangatlah penting dan orang dapat melihat pulau-pulau besar yang berputar dari jenis yang sama. Pada suhu tinggi, perbedaan energi konfigurasi tidak sangat penting dan pola yang dihasilkan menunjukkan kelompok yang jauh lebih kecil dari setiap putaran di no pengaturan tertentu. Hasil juga dapat dianalisis secara kuantitatif dengan menghasilkan yang besar setel $\{\mathbf{s}_i^{\text{MC}}\}$ dari konfigurasi statistik independen dan mengambil rata-rata $\langle \dots \rangle_{\text{MC}}$ dari berbagai kuantitas berkenaan dengan mereka, masing-masing berbobot sama dengan probabilitas $1 / \mathcal{N}_{\text{MC}}$. Untuk Misalnya, seseorang dapat menghitung nilai rata-rata putaran individu

$$\langle s \rangle = \left\langle \frac{\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} s_i}{\mathcal{N}} \right\rangle_{\text{MC}} = \frac{1}{\mathcal{N}_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_{\text{MC}}} \left(\frac{\sum_{j=1}^{\mathcal{N}} s_j}{\mathcal{N}} \right)_{\{\mathbf{s}_i^{\text{MC}}\}} . \tag{27.95}$$

Untuk menganalisa pola, kita dapat memilih pasangan \mathcal{N}_{ij} spins $(s_i s_j)_d$ yang dipisahkan oleh jarak d dan menghitung fungsi korelasi dari bentuk

$$C(d) = \left\langle \frac{\sum_{ij} (s_i s_j)_d}{\mathcal{N}_{ij}} \right\rangle_{MC} - \langle s \rangle^2. \quad (27.96)$$

Studi $C(d)$ sebagai fungsi d akan membantu untuk mengukur ukuran cluster dilihat di pola. Ini juga dapat digunakan untuk menetapkan panjang korelasi ξ setelah $C(\xi)$ menjadi sangat kecil.

Mendekati titik kritis, simulasi MC menjadi sulit karena korelasinya panjang ξ menjadi sangat besar. Dengan demikian sistem yang besar dan waktu jangka panjang akan diperlukan mendapatkan akurasi. Masalah ini dapat diatasi dengan menggunakan **renormalization group** (RG) pendekatan. Seperti yang dikemukakan oleh Kadanoff pada tahun 1966 [80], ide dasarnya adalah melakukan panjang penskalaan yang mengarah ke masalah yang kira-kira setara dengan konstanta kopling berskala, seperti $J \rightarrow J'$, sekarang dikenal sebagai **transformasi Kadanoff**. Keberhasilan teknik tersebut adalah berdasarkan gagasan bahwa aspek masalah, seperti adanya fase transisi, tidak sensitif terhadap konstanta kisi a . Khususnya, untuk konstanta kisi baru $a' = la$, dimana $\ell > 1$, terdapat ketidakpekaan hasil yang diberikan ξ dan kondisinya dekat kekritisannya. Ide peningkatan skala ini juga dapat dipandang sebagai menghilangkan putaran dari sistem, atau lebih umum sebagai pengurangan jumlah derajat kebebasan dari sistem yang lebih umum, sebuah proses yang dikenal sebagai decimation. Cara sistematis menangani transformasi berdasarkan Ide ini dikembangkan kemudian oleh Wilson [81, 82] dengan menggunakan teori RG. Dengan menggunakan seperti itu teknik, seseorang dapat mulai dengan konstanta kopling yang sangat lemah, yang merupakan perkiraan solusi mungkin. Kemudian dengan skala yang berurutan, seseorang dapat menggunakan relasi pengulangan meningkatkan nilai konstanta kopling atau parameter lain yang menarik. Sebuah penerapan yang berhasil dari teknik ini akan menghasilkan transformasi yang berurutan ke titik tetap yang sesuai dengan kekritisannya dalam ruang parameter. Presentasi mendetail tentang Teknik RG berada di luar cakupan buku ini. Untuk pendahuluan yang jelas, lihat bab 5 dari Chandler [12]; untuk pengobatan yang lebih ekstensif, termasuk formulasi RG, lihat bab 14 dari Pathria dan Beale [9].

Jenis pengambilan sampel lainnya dapat dilakukan dengan melakukan simulasi MC untuk suatu hal masalah dan menggunakan konfigurasi yang diperoleh untuk mensimulasikan masalah yang berbeda. Kita menggambarkan hal ini untuk dua kasus, yang pertama melibatkan energi yang berbeda tetapi suhu yang sama, dan yang kedua melibatkan perubahan suhu untuk energi yang sama.

Dalam kasus pertama, anggap saja

$$E(\mathbf{s}) = E_0(\mathbf{s}) + E_1(\mathbf{s}). \quad (27.97) \quad \text{Kemud}$$

ian untuk $E_0(\mathbf{s})$ kita memiliki probabilitas dan fungsi partisi yang diberikan oleh

$$P_0(\mathbf{s}) = (Z_0)^{-1} \exp[-\beta E_0(\mathbf{s})]; \quad Z_0 = \sum_{\mathbf{s}} \exp[-\beta E_0(\mathbf{s})]. \quad (27.98)$$

Dengan menggunakan simulasi MC, kita mendapatkan satu set konfigurasi $\{s_i^0\}$, $i = 1, 2, \dots, \mathcal{N}_{MC}$ itu mendekati $P_0(\mathbf{s})$ jika keduanya sama-sama berbobot dengan probabilitas $1/\mathcal{N}_{MC}$. Lalu rata-rata nilai beberapa kuantitas $R(\mathbf{s})$ diberikan oleh

$$\langle R \rangle_0 = \sum_{\mathbf{s}} P_0(\mathbf{s}) R(\mathbf{s}) \approx (\mathcal{N}_{MC})^{-1} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_{MC}} R(\{s_i^0\}). \quad (27.99)$$

Untuk

$E_0(\mathbf{s})$ yang kita punya

$$P(\mathbf{s}) = Z^{-1} \exp[-\beta E(\mathbf{s})] = Z^{-1} Z_0 P_0(\mathbf{s}) \exp[-\beta E_1(\mathbf{s})], \quad (27.100)$$

dimana

$$Z = \sum_{\mathbf{s}} \exp[-\beta E_0(\mathbf{s})] \exp[-\beta E_1(\mathbf{s})] = Z_0 \sum_{\mathbf{s}} P_0(\mathbf{s}) \exp[-\beta E_1(\mathbf{s})]. \quad (27.101)$$

Jadi,

$$P(\mathbf{s}) = \frac{P_0(\mathbf{s}) \exp[-\beta E_1(\mathbf{s})]}{\sum_{\mathbf{s}} P_0(\mathbf{s}) \exp[-\beta E_1(\mathbf{s})]} = \frac{P_0(\mathbf{s}) \exp[-\beta E_1(\mathbf{s})]}{\langle \exp[-\beta E_1(\mathbf{s})] \rangle_0}. \quad (27.102)$$

Kemud

ian nilai rata-rata $R(\mathbf{s})$ diberikan oleh

$$\langle R \rangle = \sum_{\mathbf{s}} P(\mathbf{s}) R(\mathbf{s}) = \frac{\langle R(\mathbf{s}) \exp[-\beta E_1(\mathbf{s})] \rangle_0}{\langle \exp[-\beta E_1(\mathbf{s})] \rangle_0}. \quad (27.103)$$

Ketika rata-rata $\langle \dots \rangle_0$ dalam Persamaan. (27.103) dihitung oleh tangan kanan dari Persamaan. (27,99), yang hanya merupakan perkiraan, hasil yang akurat hanya diharapkan jika $E_1(\mathbf{s})$ kecil gangguan. Kasus kedua agak mirip kecuali kami menggunakan simulasi MC untuk mendekati Distribusi Boltzmann

$$P(\mathbf{s}, \beta) = [Z(\beta)]^{-1} \exp[-\beta E(\mathbf{s})]; \quad Z(\beta) = \sum_{\mathbf{s}} \exp[-\beta E(\mathbf{s})], \quad (27.104)$$

menga

silkan satu set konfigurasi $\{\mathbf{s}_i(\beta)\}, i = 1, 2, \dots, \mathcal{N}_{\text{MC}}$. Nilai rata-rata beberapa Kemudian $R(\mathbf{s})$ yang bersesuaian dengan β

$$\langle R \rangle_{\beta} = \sum_{\mathbf{s}} P(\mathbf{s}, \beta) R(\mathbf{s}) \approx (\mathcal{N}_{\text{MC}})^{-1} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}_{\text{MC}}} R(\{\mathbf{s}_i(\beta)\}). \quad (27.105)$$

Kemud

ian kami mengubah suhu dengan mengubah β menjadi $\beta + \Delta\beta$ dan berusaha mengevaluasi $P(\mathbf{s}, \beta + \Delta\beta)$. Dengan menggunakan langkah-langkah yang mirip dengan yang digunakan untuk menangani kasus pertama di atas, kami menemukan

$$P(\mathbf{s}, \beta + \Delta\beta) = \frac{P(\mathbf{s}, \beta) \exp[-\Delta\beta E(\mathbf{s})]}{\langle \exp[-\Delta\beta E(\mathbf{s})] \rangle_{\beta}} \quad (27.106)$$

dan

$$\langle R \rangle_{(\beta + \Delta\beta)} = \frac{\langle R(\mathbf{s}) \exp[-\Delta\beta E(\mathbf{s})] \rangle_{\beta}}{\langle \exp[-\Delta\beta E(\mathbf{s})] \rangle_{\beta}}. \quad (27.107)$$

Ketika rata-rata $\langle \dots \rangle_{\beta}$ dievaluasi dari simulasi MC di β , Persamaan. (27.107) sepertinya akurat hanya untuk β kecil.

Meskipun dua kasus di atas menggambarkan bagaimana properti distribusi Boltzmann dapat digunakan untuk menangani perubahan Hamiltonian, atau β , dengan pengambilan sampel MC, mereka tidak boleh ditafsirkan sebagai algoritme yang efisien. Metode histogram seperti yang digunakan oleh Ferrenburg dan Swendsen [83, 84] jauh lebih akurat, efisien, dan serbaguna. Metode ini mengumpulkan hasil simulasi MC untuk menghasilkan **histogram** yang bergantung parameter masalah. Misalnya, untuk model Ising dengan adanya magnet lapangan, satu memiliki

$$E_{J,B}(\mathbf{s}) = -J \sum_{i,j}^{nnp} s_i s_j - \mu^* B \sum_i s_i, \quad (27.108)$$

jadi parameter $K := \beta J$ dan $h := \beta \mu^* B$ masuk distribusi probabilitas. Terkait Dengan diberikan K dan H , simulasi MC dapat digunakan untuk menghitung histogram dari nilai-nilai tersebut interaksi spin-spin tak berdimensi, $S = \sum_{i,j}^{nnp} s_i s_j$, dan magnetisasi tak berdimensi, $M = \sum_i s_i$. Histogram tersebut kemudian dapat digunakan untuk menghasilkan histogram S dan M untuk $K + \Delta K$ dan $h + \Delta h$ dengan metode yang mirip dengan yang dibahas di atas.

Banyak jenis pengambilan sampel lainnya dapat digunakan untuk menangani masalah tertentu. Untuk pengantar pengambilan sampel payung, digunakan untuk menghilangkan penghalang atau sampel konfigurasi langka, dan jalur teknik integral kuantum MC, lihat Chandler [12, hal. 170].

27.6.2 Simulasi MC Partikel Klasik

Simulasi MC juga berguna untuk menangani sistem partikel klasik \mathcal{N} bermassa m dengan a Hamiltonian dari bentuknya

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}), \quad (27.109)$$

di mana \mathbf{p} dan \mathbf{q} masing – masing adalah vektor berdimensi $3N$ dari momenta dan koordinat. Itu kuantitas

$$\mathcal{T}(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 / 2m \quad (27.110)$$

adalah energi kinetik dan $V(\mathbf{q})$ adalah energi potensial, biasanya dianggap sebagai fungsi energi interaksi berpasangan partikel. Fungsi partisi klasik is¹²

$$Z_C^* = (h^{3N} \mathcal{N}!)^{-1} \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} \exp(-\beta \mathcal{H}) = \int d\mathbf{p} \exp(-\beta \mathcal{T}(\mathbf{p})) \int d\mathbf{q} \exp(-\beta V(\mathbf{q})). \quad (27.111)$$

Integral atas faktor momenta menjadi integral Gaussian yang mudah dievaluasi memberi

$$(h^{3N} \mathcal{N}!)^{-1} \int d\mathbf{p} \exp(-\beta \mathcal{T}(\mathbf{p})) = (\mathcal{N}!)^{-1} (mk_B T / 2\pi \hbar^2)^{3N/2} = (\mathcal{N}!)^{-1} n_Q^{\mathcal{N}}, \quad (27.112)$$

dimana n_Q adalah konsentrasi kuantum. Integral

$$Q := \int d\mathbf{q} \exp(-\beta V(\mathbf{q})) \quad (27.113)$$

memai

nkan peran sebagai fungsi partisi untuk koordinat. Dengan demikian distribusinya dinormalisasi fungsi dari konfigurasi apa pun $\{q_i\}$ dari koordinat yang diberikan oleh

$$P(\{q_i\}) = Q^{-1} \exp(-\beta V(\{q_i\})). \quad (27.114)$$

Persam

aan (27.114) adalah distribusi konfigurasi koordinat Boltzmann yang dapat disimulasikan dengan menggunakan algoritma Metropolis, yang dapat dilakukan tanpa pengetahuan dari Q . Misalnya, salah satu koordinat q_i dapat digeser sedikit ke posisi q'_i untuk memberikan konfigurasi percobaan dan kemudian $\beta \Delta V = \beta (V' - V)$ dapat dievaluasi untuk memutuskan apakah akan menyimpan konfigurasi uji coba. Untuk kekuatan jarak pendek, evaluasi ini hanya akan melibatkan sejumlah kecil partikel. Ini sangat sederhana untuk simulasi partikel yang merupakan bola keras, karena $\beta \Delta V$ adalah nol atau tak terhingga (yang terakhir terjadi ketika pergeseran akan menyebabkan bola keras tumpang tindih). Kuantitas seperti fungsi korelasi pasangan $g(r)$ dapat dihitung dari konfigurasi yang diperoleh dari MC simulasi.

Seperti dibahas dalam Bagian 20.5, teorema virial dapat digunakan untuk menghubungkan $g(r)$ dengan persamaan tersebut keadaan gas nonideal, seperti yang diberikan oleh Persamaan. (20.77). Persamaan ini mengandung turunan $\partial u / \partial r$ dari fungsi potensial $u(r)$ untuk interaksi gaya-pusat berpasangan dari partikel. Untuk gas hard-sphere partikel berdiameter σ , $u(r)$ adalah fungsi langkah di σ , jadi turunan formal dari u adalah fungsi delta dan harus ditangani dengan hati-hati. Seperti yang ditunjukkan oleh Widom [17, hal. 126], batas yang diambil dengan hati-hati mengarah ke p_{hsg} tekanan gas bola keras diberikan oleh

$$\frac{p_{hsg}}{nk_B T} = 1 - \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 g(\sigma^+), \quad (27.115)$$

di mana $g(\sigma^+)$ adalah nilai fungsi korelasi pasangan untuk gas bola keras di batasnya bahwa r mendekati σ dari nilai yang lebih besar. Lihat Gambar 20–1 dan pembahasan seputar $g(r)$. $g(\sigma^+)$ dapat dievaluasi dari hasil simulasi komputer sebagai fungsi dari n . Perkiraan kecocokan analitis dengan data dapat diwakili oleh Carnahan-Starling [85] Persamaan keadaan

$$\frac{p_{hsg}}{nk_B T} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \equiv W(y), \quad \text{hard-sphere gas}, \quad (27.116)$$

dengan $y = v_s n = (\pi/6) \sigma^3 n$ adalah volume bola keras per volume total. Fungsinya $W(y)$ hampir sama dengan ekspansi tekanan dalam istilah virial koefisien [9, hal. 314]. Orang mungkin bertanya-tanya tentang asal mula tekanan berlebih, p^{xs} , yang terkandung dalam p_{hsg} selain itu untuk gas ideal. Kami akan melanjutkan untuk menunjukkan bahwa p^{xs} terkait dengan perubahan dari kelebihan entropi konfigurasi saat y berubah. Untuk melakukan ini, kami menulis $p_{hsg} = p_i + p^{xs}$, dimana $p_i = nk_B T$ adalah tekanan gas ideal dan

$$p^{xs} = nk_B T [W(y) - 1]. \quad (27.117)$$

Untuk gas hard sphere, tidak ada penetrasi sphere, jadi molar internal energi, $u(T)$, hanya bergantung pada suhu, seperti halnya gas ideal. Oleh karena itu, perbedaan entropi menjadi

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv = \frac{du(T)}{dT} \frac{dT}{T} - \frac{p}{n^2 T} dn = \frac{c_v(T)}{T} dT - \frac{p}{nT} \frac{dy}{y}, \quad (27.118)$$

dimana $c_v(T)$ adalah kapasitas kalor molar pada volume konstan. Dengan mengintegrasikan pada konstanta T , kami dapatkan

$$s(y, T) = -k_B \ln y + \tilde{s}(T) - k_B \int_0^y \left[\frac{W(x)}{x} - \frac{1}{x} \right] dx, \quad (27.119)$$

dimana $\tilde{s}(T)$ adalah fungsi integrasi. Karena $p = -nTy (\partial s(y, T) / \partial y)_T$, perbandingan dari perbedaan Persamaan. (27.119) dengan Persamaan. (27.118) menunjukkan bahwa $d\tilde{s}(T) = c_v(T)/T$, jadi $d\tilde{s}(T) = \int [c_v(T)/T] dt + \text{constant}$, seperti yang diharapkan. Jadi, istilah pertama dalam Persamaan. (27.119) mewakili entropi molar konfigurasi $s_i(y)$ dari gas ideal dan suku terakhir mewakili kelebihan entropi molar konfigurasi $s^{xs}(y)$ dari gas bola keras. Batas bawah integral telah diset sama dengan nol sehingga hanya $s_i(y) + \tilde{s}(T)$ tetap sebagai $y \rightarrow 0$. Evaluasi integral memberi

$$s^{xs}(y) = -k_B \int_0^y \left[\frac{W(x)}{x} - \frac{1}{x} \right] dx = -k_B \frac{y(4 - 3y)}{(1 - y)^2}. \quad (27.120)$$

Tekanan berlebih diberikan oleh,

$$p^{xs} = -nyT \frac{\partial s^{xs}(y)}{\partial y} = nk_B T [W(y) - 1], \quad (27.121)$$

dalam perjanjian dengan Persamaan. (27.117). Oleh karena itu, tekanan berlebih dari gas hard-sphere muncul karena kelebihan entropi molar konfigurasi $s^{xs}(y)$ adalah fungsi penurunan dari y . Penurunan $s^{xs}(y)$ ini harus terkait dengan penurunan volume kosong saat y meningkat. Meskipun kami punya mendemonstrasikan hal ini dengan menggunakan fungsi perkiraan Carnahan-Starling $W(y)$, sama kesimpulan akan mengikuti jika fungsi yang lebih akurat digunakan.

Widom [17, hal. 106] telah menunjukkan bahwa persamaan perkiraan keadaan cairan normal dapat diperoleh dengan menambahkan pada tekanan gas bola keras sebuah suku $-\alpha n^2$, di mana $-\alpha n < 0$

mewakili energi potensial rata-rata per atom karena gaya ikat. Inti dari Argumennya adalah bahwa gaya tarik antara atom cair hampir meniadakan atom tertentu tetapi potensi terkait aditif dan hampir seragam. Hasilnya adalah

$$p = k_B T n \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} - \alpha n^2, \quad (27.122)$$

di mana jari-jari bola keras σ , yang terkandung dalam y , harus diinterpretasikan sebagai efektif radius terkait dengan bagian menjijikkan dari potensi aktual. Jika sisi kanan Persamaan. (27.116) dikembangkan untuk y kecil ke urutan terendah, hasilnya adalah $1 / (1 - 4y) = 1 / (1 - 4v_s n)$. Kemudian Persamaan. (27.122) menjadi

$$p = \frac{k_B T}{(n^{-1} - 4v_s)} - \alpha n^2, \quad (27.123)$$

yang hanyalah bentuk lain dari persamaan van der Waals, Persamaan. (9.2), tetapi dalam unit yang berbeda.¹³ Persamaan (27.122) dapat dianalisis dengan metode yang sama yang digunakan untuk menganalisis van der Waals cairan. Kurva spinodal di bidang y, T diberikan oleh $v_s k_B T / \alpha = 2y / [yW(y)]'$, Dimana prime menunjukkan turunan sehubungan dengan y . Maksimum kurva spinodal terjadi pada $y = 0.1304$ dan suhu kritis diberikan oleh $v_s k_B T / \alpha = 0.09433$.

Melalui simulasi komputer, ditemukan bahwa model hard-sphere menampilkan sebuah transisi fase antara gas bola keras pada fraksi bola bervolume rendah dan sebuah fase padat kristal bola keras pada fraksi volume tinggi (lihat gambar 16.3 dari [9, hal. 649]).

¹³Korespondensi dapat dilakukan dengan mengatur $n = \mathcal{N}_A / v$, dimana \mathcal{N}_A adalah bilangan Avogadro dan v adalah volumenya per mol. Kemudian $b = 4\mathcal{N}_A v_s$ dan $a = \mathcal{N}_A^2 \alpha$.

Fase gas berakhir pada $y = 0.491$ dan fase padat dimulai pada $y = 0.543$, dengan koeksistensi fase untuk fraksi volume di antaranya. Untuk $y > 0.543$, Speedy [86] memberikan tekanan p_{hsc} dari kristal hard-sphere,

$$\frac{p_{hsc}}{nk_B T} = \frac{3}{(1 - z)} - 0.5921 \frac{(z - 0.7072)}{(z - 0.601)}, \quad \text{hard-sphere crystal}, \quad (27.124)$$

dalam hal pecahan padat relatif $z = n\sigma^3 / \sqrt{2} = y / y_{cp} = 1.35y$, di mana $y_{cp} = \pi\sqrt{2} / 6 = 0.7405$ sesuai dengan kristal FCC yang dikemas rapat. Dimungkinkan juga untuk melakukan simulasi [87] yang menghindari transisi dari gas bola keras ke kristal bola keras dan mengikuti keadaan tidak teratur ke dalam wilayah metastabil di mana tekanan cenderung tak terhingga pada $z = 0.644 \pm 0.005$, yang sesuai dengan fraksi kemasan Bernal [88] didirikan secara eksperimental.

Contoh sederhana gas hard-sphere di atas mulai menggambarkan kekuatan simulasi komputer dalam menggambarkan keadaan cair, sesuatu yang sangat dibatasi penggunaannya metode analisis saja. Simulasi MC telah digunakan untuk simulasi banyak sistem yang melibatkan partikel klasik lainnya selama beberapa dekade. Favorit untuk simulasi adalah potensi Lennard Jones,

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (27.125)$$

di mana $\varepsilon > 0$ adalah parameter energi dan σ adalah parameter panjang. Istilah pertama adalah sangat menjijikkan dan bentuknya dipilih untuk kenyamanan; yang kedua menarik dan menghasilkan gaya dengan bentuk yang sama seperti antara dipol listrik. Minimum potensial terjadi pada $r_{min} = 2^{1/6}\sigma = 1.12\sigma$ di mana $u = -\varepsilon$. Potensi Lennard-Jones digunakan untuk simulasi lebih dari 50 tahun yang

lalu yang dibandingkan dengan hasil eksperimen untuk argon [89]. Simulasi yang lebih baru menggunakan potensi Lennard-Jones telah berurusan dengan kristal cair transisi fase [90], termasuk yang melibatkan beberapa fase kristal [91].

Karena daya komputasi telah meningkat secara eksponensial selama bertahun-tahun, simulasi MC juga meningkat menjadi alat yang ampuh untuk studi statistik model bahan dengan lebih realistis potensi, menghasilkan variasi dan akurasi hasil yang lebih besar. Pembaca dirujuk beberapa buku yang dikutip di atas serta literatur jurnal yang luas.

A

Pendekatan Stirling

Dalam proses beralih dari mekanika statistik ke termodinamika, kita akan sering menggunakan pendekatan Stirling dalam bentuk

$$\ln(N!) \sim N \ln N - N \tag{A.1}$$

yang merupakan pendekatan yang baik jika N adalah bilangan besar. Perkiraan yang bagus untuk N! itu sendiri

$$N! \sim N^N e^{-N} (2\pi N)^{1/2} \tag{A.2}$$

Mengambil logaritma dari Persamaan. (A.2) memberi

$$\ln(N!) \sim N \ln(N) - N + (1/2)\ln(2\pi N) \tag{A.3}$$

tapi istilah terakhir di Persamaan. (A.3) cukup dapat diabaikan untuk N. besar Misalnya, untuk $N = 10^6$, suku terakhir adalah 7,83 dan jumlah dari dua suku pertama adalah 12815510.56. Dalam mekanika statistik, biasanya kita berurusan dengan $\ln N!$ dan nilai N yang jauh lebih besar, jadi istilah tambahan ini dalam Persamaan. (A.3) benar-benar dapat diabaikan. Dalam Persamaan. (A.2), bagaimanapun, pasangannya $(2\pi N)^{1/2}$ muncul sebagai faktor perkalian dan harus dijaga untuk mencapai akurasi yang wajar.

Untuk $N > 0$, dapat ditampilkan [92, hal. 253] itu

$$N! = N^N e^{-N} (2\pi N)^{1/2} e^{\theta/(12N)} \tag{A.4}$$

dimana $0 < \theta < 1$.

Untuk kasus tertentu dari koefisien polynomial $\Omega = N!/(N_1! N_2! \dots N_r!)$, di mana $N = \sum_{i=1}^r N_i$,

Persamaan. (A.1) mengarah ke

$$\begin{aligned} \ln \Omega &\sim N \ln N - \sum_{i=1}^r N_i \ln N_i - N + \sum_{i=1}^r N_i \\ &= N \ln N - \sum_{i=1}^r N_i \ln N_i \\ &= - \sum_{i=1}^r N_i \ln (N_i/N) \end{aligned} \tag{A.5}$$

yang merupakan fungsi luas dari N_i . Perhatikan dalam kasus khusus ini bahwa hasil akhir akan diperoleh bahkan jika kita telah menghilangkan suku kedua di Persamaan. (A.1). Ekspresi jenis ini sering muncul dalam mekanika statistik dan digunakan untuk merepresentasikan fungsi termodinamika yang luas, khususnya entropi.

Seseorang dapat menggunakan Matematika untuk menghitung nilai numerik N! baik persis atau dari perkiraan Stirling dan bandingkan hasilnya. Tabel A – 1 memberikan beberapa nilai $\ln N!$ dan perkiraannya menurut Persamaan. (A.1) dan (A.3). Tabel A – 2 memberikan beberapa nilai N! dan

Table A-1 Illustration of Accuracy of Stirling's Approximation for $\ln N!$

N	$\ln N!$	$N \ln N - N$	$N \ln N - N + (1/2) \ln(2\pi N)$
10	15.10441257	13.02585093	15.09608201
100	363.7393756	360.5170186	363.7385422
1000	5912.128178	5907.755279	5912.128095
10,000	82108.92784	82103.40372	82108.92783

Table A-2 Illustration of Accuracy of Stirling's Approximation for $N!$

N	$N!$	$(2\pi N)^{1/2} N^N e^{-N}$	$(2\pi N)^{1/2} N^N e^{-N} [1 + 1/(12N)]$
1	1	0.9221370	0.9989818
2	2	1.919004	1.998963
5	120	118.0192	119.9862
10	3,628,800	3,598,696	3,628,685

pendekatannya dengan Persamaan. (A.2) dan koreksi ke urutan berikutnya dengan faktor $[1-1/(12N)]$. Bahkan untuk nilai N yang kecil ini, hasilnya cukup masuk akal. Untuk bilangan $N > 10^{10}$ tipikal sistem termodinamika, perkiraan Stirling sangat baik.

Namun, orang harus tetap berhati-hati dalam menggunakan perkiraan Stirling untuk $\ln N!$ untuk mengevaluasi ekspresi kompleks. Misalnya, probabilitas p bahwa setumpuk kartu yang dikocok dengan baik, ketika dipotong menjadi dua bagian yang sama, akan berisi jumlah yang sama dari kartu merah dan hitam di setiap bagian diberikan oleh $p = (26! / 13!)^4 / 52! = 16232365000 / 74417546961 = 0,218126$. Jika persamaan aproksimasi Stirling (A.1) digunakan untuk mengevaluasi $\ln p$, hasilnya adalah $\ln p = 0$ yang akan memberikan hasil yang konyol $p=1$. Dengan menggunakan Persamaan. (A.3), diperoleh $\ln p = -(1/2)\ln(13\pi/2)$ yang menghasilkan $p = 0,221293$, benar dalam 1,5%. Contoh numerik ini menggambarkan bahwa penggunaan Persamaan. (A.1) mengabaikan faktor awal $(2\pi N)^{1/2}$ dalam Persamaan. (A.2), yang bagus untuk menghitung logaritma, tetapi mengarah pada hasil yang tidak akurat ketika hasil tersebut diekspensial untuk menghitung faktorial itu sendiri atau rasionya.

A.1 Motivasi Dasar Persamaan. (A.1)

Persamaan (A.1) dapat dimotivasi dengan metode dasar. Kami pertama kali mencatat itu

$$I(q) := \int_1^q \ln u \, du = u \ln u - u \Big|_1^q = q \ln q - q + 1$$

(A.6)

Untuk $q = N$, kita dapat mengikat integral ini dari atas dan bawah dengan jumlah luas persegi panjang (tangga atas dan bawah) seperti yang diilustrasikan pada Gambar A – 1 untuk $N = 10$. Kita memperoleh

$$\ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln (N - 1) < I(N) < \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln N$$

(A.7)

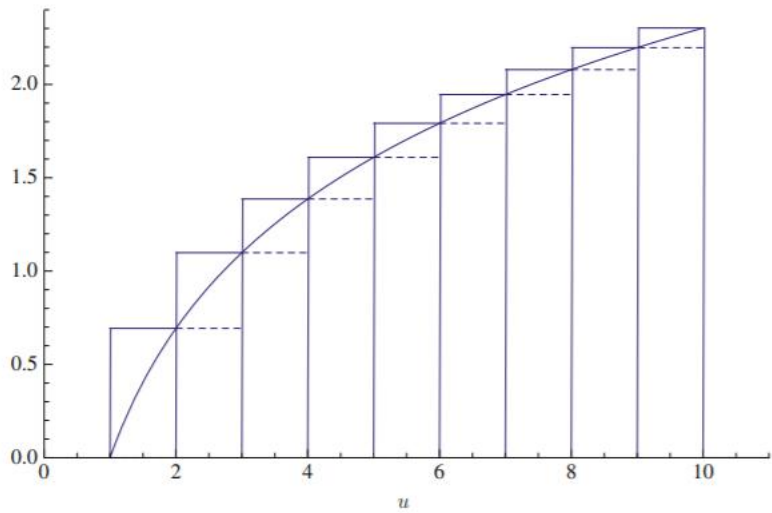


FIGURE A-1 Staircase diagram used to illustrate bounds for the area under the curve $\ln u$ for $1 < u < 10$. The area under the upper staircase is larger than that under $\ln u$ while the area under the lower staircase (dashed) is smaller than that under $\ln u$.

yang dapat ditulis ulang sebagai

$$\ln (N-1) ! < N \ln N - N + 1 < \ln N ! \tag{A.8}$$

Mengurangi $\ln N ! + 1$ dari Persamaan. (A.8) dan membaginya dengan $\ln N !$ kami dapatkan

$$-\frac{(1+\ln (N))}{\ln N !} < \frac{N \ln N - N - \ln N !}{\ln N !} < -\frac{1}{\ln N !} \tag{A.9}$$

yang menunjukkan bahwa kesalahan pecahan di Persamaan. (A.1) berorde $1 / N$. Perhatikan juga dari Persamaan. (A.9) Persamaan itu. (A.1) akan memberikan sedikit meremehkan $\ln N !$.

A.2 Seri Asymptotic

Persamaan (A.4) didasarkan pada deret asimtotik Stirling [92, hal. 253]

$$\Gamma(x) \sim x^x e^{-x} \left(\frac{2 \pi}{x}\right)^{1 / 2} \left[1+\frac{1}{12 x}+\frac{1}{288 x^2}-\frac{139}{51840 x^3}-\frac{571}{2488320 x^4}+O\left(\frac{1}{x^5}\right)\right] \tag{A.10}$$

untuk fungsi gamma, $\Gamma(x)$. Koefisien dalam Persamaan. (A.10) tidak terlalu sederhana dan terkait dengan bilangan Bernoulli. Fungsi gamma ditentukan oleh integral

$$\Gamma(x)=\int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} d t \tag{A.11}$$

untuk variabel kontinu $x>0$. Secara umum, $\Gamma(x+1)=x \Gamma(x)$, yang dapat diverifikasi untuk $x>0$ dengan integrasi oleh bagian-bagian dalam Persamaan. (A.11). Untuk integer N , kita punya $\Gamma(N+1)=N !$. Nilai khusus lainnya yang perlu diperhatikan adalah $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=\sqrt{\pi}$. Fungsi gamma bisa

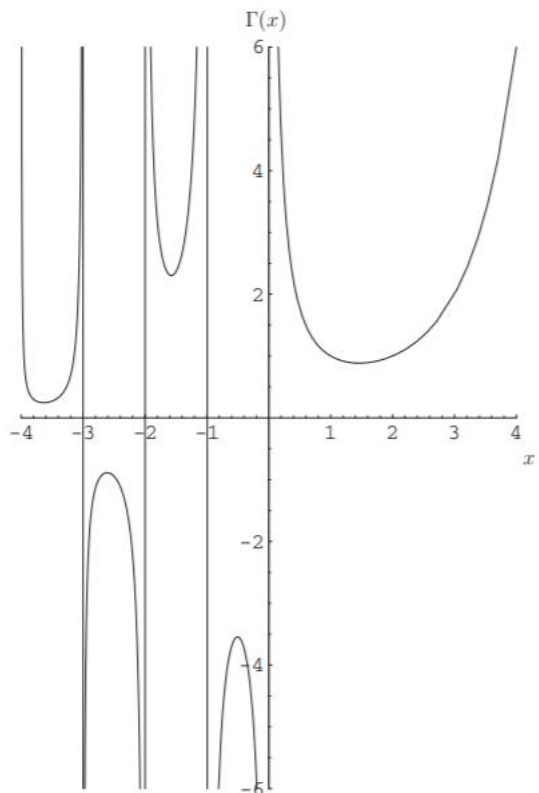


FIGURE A-2 Graph of the function $\Gamma(x)$ versus x for continuous values of x . For x equal to a positive integer N , $\Gamma(N) = (N - 1)!$. For N equal to zero or a negative integer, $\Gamma(N) \rightarrow \pm\infty$. Values of $\Gamma(x)$ for negative x are obtained by means of analytic continuation using $\Gamma(x) = \Gamma(x + 1)/x$ and values of the function defined by Eq. (A.11). Note especially $\Gamma(1) = 0! = 1$, $\Gamma(2) = 1! = 1$, $\Gamma(3) = 2! = 2$, and $\Gamma(4) = 3! = 6$.

diperluas ke nilai negatif x dan ke variabel kompleks melalui proses yang dikenal sebagai kelanjutan analitik. Secara umum, $z! \equiv \Gamma(z + 1) = z \Gamma(z)$, di mana $z = x + iy$ adalah variabel kompleks. Gambar A – 2 menunjukkan grafik fungsi $\Gamma(x)$ versus x untuk nilai kontinu nyata dari x .

A.2.1 Seri Asymptotic versus Convergent

Deret asimtotik harus dikontraskan dengan deret konvergen. Jika kita berbicara tentang deret pangkat konvergen

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \tag{A.12}$$

yang kami maksud adalah perbedaannya

$$\left| f(z) - \sum_{n=0}^m a_n z^n \right| \tag{A.13}$$

dapat dibuat sekecil yang diinginkan untuk z tetap dengan mengambil m secukupnya. Di sisi lain, jika seri

$$f(z) \sim \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n}{z^n} \tag{A.14}$$

asimtotik, maka [92, hal. 151]

$$|z|^m \left| f(z) - \sum_{n=0}^m \frac{A_n}{z^n} \right| \tag{A.15}$$

dapat dibuat sekecil yang diinginkan untuk m tetap dengan mengambil $|z|$ cukup besar. Jadi untuk mendapatkan akurasi lebih dalam Persamaan. (A.12), kami mengambil lebih banyak istilah; Namun, untuk mendapatkan akurasi lebih dalam Persamaan. (A.14) kami memotong seri dan mengambil yang lebih besar $|z|$. Faktanya, untuk z tetap kita biasanya harus memotong rangkaian asimtotik karena banyak

deret asimtotik tidak bertemu, jadi mengambil lebih banyak istilah mungkin memberikan hasil yang lebih buruk.

Sebuah generalisasi Persamaan. (A.14) adalah mengatakan bahwa jika

$$f(z) = \frac{G(z)}{H(z)} \sim \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n}{z^n} \tag{A.16}$$

Kemudian

$$G(z) \sim H(z) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n}{z^n} \tag{A.17}$$

Kami mencatat bahwa Persamaan. (A.10) sebenarnya adalah bentuk Persamaan. (A.17). Persamaan (A.10) dapat diturunkan dengan integrasi berurutan oleh bagian-bagian dan kemudian membuktikan bahwa sisanya, setelah suku-suku m, memenuhi Persamaan. (A.15). Persamaan (A.4) dapat dibuktikan dengan cara yang sama.

B

Penggunaan Jacobian untuk Mengkonversi Turunan Sebagian

Seringkali dalam termodinamika seseorang dihadapkan pada masalah mengubah turunan parsial dengan jumlah tertentu yang dianggap konstan untuk ekspresi yang melibatkan turunan parsial lain dengan jumlah berbeda yang dianggap konstan. Misalnya, seseorang mungkin ingin menghubungkan kompresibilitas isothermal $\kappa_T = V^{-1}(\partial V / \partial P)_{T,N}$ dengan kompresibilitas isentropik (kadang-kadang disebut adiabatik) $\kappa_S = V^{-1}(\partial V / \partial P)_{S,N}$. Hal ini dapat dilakukan dengan trial and error dengan menggunakan aturan rantai diferensiasi parsial bersama dengan relasi Maxwell yang sesuai. Penggunaan Jacobian, bagaimanapun, memberikan pendekatan sistematis untuk masalah ini. Untuk perawatan lain dari topik ini, lihat Landau dan Lifshitz [7, hal. 50] dan edisi pertama Callen [2].

B.1 Properti Jacobian

Kami meninjau secara singkat definisi dan sifat utama Jacobian. Kami mengilustrasikan ini untuk tiga variabel, tetapi hasilnya berlaku untuk sejumlah variabel.

Kami mempertimbangkan variabel u, v, w yang bergantung pada x, y, z . Seorang Jacobian didefinisikan sebagai determinan dari turunan parsial sebagai berikut:

$$\frac{\partial (u, v, w)}{\partial (x, y, z)} = \begin{vmatrix} \partial u / \partial x & \partial u / \partial y & \partial u / \partial z \\ \partial v / \partial x & \partial v / \partial y & \partial v / \partial z \\ \partial w / \partial x & \partial w / \partial y & \partial w / \partial z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \partial u / \partial x & \partial v / \partial x & \partial w / \partial x \\ \partial u / \partial y & \partial v / \partial y & \partial w / \partial y \\ \partial u / \partial z & \partial v / \partial z & \partial w / \partial z \end{vmatrix} \quad (\text{B.1})$$

Pertukaran dua baris atau dua kolom determinan menimbulkan tanda minus secara keseluruhan. Ini, misalnya,

$$\frac{\partial (u, v, w)}{\partial (x, y, z)} = -\frac{\partial (v, u, w)}{\partial (x, y, z)} = \frac{\partial (v, u, w)}{\partial (x, y, z)} = \frac{\partial (u, v, w)}{\partial (x, y, z)} \quad (\text{B.2})$$

Jika A dan B adalah matriks kuadrat, maka diketahui bahwa determinan dari produk matriksnya adalah hasil kali dari determinannya, yaitu $|AB| = |A||B|$. Kemudian dengan aturan rantai diferensiasi parsial mengikuti itu

$$\frac{\partial (u, v, w)}{\partial (x, y, z)} = \frac{\partial (u, v, w)}{\partial (r, s, t)} \frac{\partial (r, s, t)}{\partial (x, y, z)} \quad (\text{B.3})$$

Dan

$$\frac{\partial (u, v, w)}{\partial (x, y, z)} = \frac{1}{\frac{\partial (x, y, z)}{\partial (u, v, w)}} \quad (\text{B.4})$$

Jadi, determinan mengikuti aljabar yang mirip dengan pecahan.

Ada hubungan sederhana dari suatu determinan ke turunan parsial tunggal. Sejak

$$\frac{\partial (u, v, z)}{\partial (x, y, z)} = \begin{vmatrix} \partial u / \partial x & \partial u / \partial y & \partial u / \partial z \\ \partial y / \partial x & \partial y / \partial y & \partial y / \partial z \\ \partial z / \partial x & \partial z / \partial y & \partial z / \partial z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \partial u / \partial x & \partial u / \partial y & \partial u / \partial z \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{B.5})$$

itu mengikuti itu

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{\partial (u, v, z)}{\partial (x, y, z)} \quad (\text{B.6})$$

B.2 Koneksi ke Termodinamika

Seseorang sering ingin menghubungkan turunan termodinamika dengan kuantitas yang dapat diukur seperti kapasitas panas pada tekanan konstan, C_p ; koefisien isobarik dari muai panas, α ; dan kompresibilitas isothermal, κ_T , di mana

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}; \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}; \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (\text{B.7})$$

Contoh 1 Pertama-tama kita menghubungkan kapasitas panas pada volume konstan, yaitu

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (\text{B.8})$$

ke C_p . Hal ini dilakukan dalam teks (lihat Persamaan (5.32)) dengan metode dasar tetapi sekarang kita menggunakan determinan. Jadi

$$C_p = T \left(\frac{\partial(S,V,N)}{\partial(T,V,N)} \right) = T \frac{\partial(S,V,N)}{\partial(T,p,N)} \frac{\partial(T,V,N)}{\partial(T,p,N)} \quad (\text{B.9})$$

Kami menyadari itu

$$\frac{\partial(T,V,N)}{\partial(T,p,N)} = 1 / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (\text{B.10})$$

dan siap menghitung

$$\frac{\partial(S,V,N)}{\partial(T,p,N)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (\text{B.11})$$

Ini menghasilkan

$$C_V = C_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (\text{B.12})$$

Dari diferensial $dG = -S dT + V dp + \mu dN$ kita mendapatkan relasi Maxwell $(\partial S / \partial p)_{T,N} = - (\partial V / \partial T)_{p,N}$, jadi Persamaan. (B12) menjadi

$$C_V = C_p + T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \right]^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (\text{B.13})$$

yang dapat ditulis ulang

$$C_V = C_p - TV\alpha^2 / \kappa_T \quad (\text{B.14})$$

Hasil untuk kuantitas yang sama ini yang terlihat agak berbeda dapat diperoleh dengan memulai dengan C_p . Jadi, lebih singkatnya,

$$\begin{aligned} C_p &= T \frac{\partial(S,p,N)}{\partial(T,p,N)} = T \frac{\partial(S,p,N)}{\partial(T,V,N)} \frac{\partial(T,V,N)}{\partial(T,p,N)} \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

$$= C_V - T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \right]^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$$

Begitu

$$C_p = C_v + TV \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \right]^2 \kappa_T \quad (\text{B.16})$$

Keduanya Persamaan. (B.14) dan (B.16) menunjukkan bahwa $C_p \geq C_V$ tetapi mereka tampak berbeda. Namun, mereka dapat didamaikan dengan mencatat hal itu

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{p,T} dN \quad (\text{B.17})$$

dari mana kami dengan mudah menyimpulkan itu

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (\text{B.18})$$

Contoh 2 Penggunaan Jacobian yang lebih kuat dapat digunakan untuk menghubungkan kompresibilitas isentropic

$$\kappa_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} \quad (\text{B.19})$$

ke kompresibilitas isothermal κ_T . Jadi,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} = \frac{\partial(V,S,N)}{\partial(p,S,N)} = \frac{\partial(V,S,N)}{\partial(V,T,N)} \frac{\partial(V,T,N)}{\partial(p,T,N)} \frac{\partial(p,T,N)}{\partial(p,S,N)} \quad (\text{B.20})$$

Dalam kasus ini, setiap Jacobian dapat diidentifikasi sebagai turunan parsial tunggal dan kami siap menyimpulkan

$$\kappa_S / \kappa_T = C_v / C_p \quad (\text{B.21})$$

Dari hubungan ini, kita melihat bahwa $\kappa_T \geq \kappa_S$. Selanjutnya pembagian Persamaan. (B.14) oleh C_p , substitusi Persamaan. (B.21) dan penataan ulang mengarah ke

$$\kappa_S = \kappa_T - TV \alpha^2 / C_p \quad (\text{B.22})$$

Demikian pula membagi Persamaan. (B.16) oleh C_V dan menggantikan Persamaan. (B.21) memberi

$$\frac{1}{\kappa_S} = \frac{1}{\kappa_T} + TV \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \right]^2 \frac{1}{C_V} = \frac{1}{\kappa_T} + \frac{TV \alpha^2}{\kappa_T^2 C_v} \quad (\text{B.23})$$

Contoh 3 Dengan analogi Persamaan. (B.19), seseorang dapat mendefinisikan koefisien muai isentropik (kadang-kadang disebut adiabatik)

$$\alpha_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S,N} \quad (\text{B.24})$$

dan menghubungkannya dengan koefisien muai isothermal α . Jadi

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{S,N} = \frac{\partial(V,S,N)}{\partial(T,S,N)} = \frac{\partial(V,S,N)}{\partial(V,T,N)} \frac{\partial(V,T,N)}{\partial(T,S,N)} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{T,N} \quad (\text{B.25})$$

Kami mengenali $(\partial S/\partial T)_{V,N} = CV/T$. Dari $dF = -SdT - pdV + \mu dN$, kita mendapatkan relasi Maxwell $(\partial S/\partial V)_{T,N} = (\partial p/\partial T)_{V,N} = \alpha/\kappa T$, di mana Persamaan. (B.18) telah digunakan di langkah terakhir. Menyatukan semuanya memberi

$$\alpha S = -\frac{Cv\kappa T}{VT\alpha} \quad (B.26)$$

Hasil ini secara tidak terduga menunjukkan bahwa αS berbanding terbalik dengan α dan bertanda sebaliknya. Untuk gas ideal menjadi $\alpha S = -Cv/pV = -Cv/NRT$, yang mengikuti dengan mudah dari Persamaan. (3.56) untuk entropi satu mol gas ideal.

Contoh 4 Untuk sistem monokomponen, potensial Kramers $K = U - TS - \mu N$ jadi kita punya $dK = -S dT - p dV - N d\mu$. Variabel bebasnya adalah T, V dan μ . Seperti yang ditunjukkan pada Bab 21, potensi ini terkait dengan fungsi partisi besar Z melalui Persamaan. (21.13). Kami melanjutkan untuk menyatakan kapasitas panas pada volume konstan dalam hal turunan yang berkaitan dengan variabel independen ini sebagai berikut:

$$\begin{aligned} C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = T \frac{\partial(S,V,N)}{\partial(T,V,N)} = T \frac{\partial(S,V,N)}{\partial(T,V,\mu)} \frac{\partial(T,V,\mu)}{\partial(T,V,N)} \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu,N} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} - \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V} \right] \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu,N} - T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right]^2 / \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \end{aligned} \quad (B.27)$$

dimana relasi Maxwell $(\partial S/\partial \mu)_{T,V} = (\partial N/\partial T)_{\mu,V}$ dari dK telah digunakan.

Contoh 5 Jika ada hubungan fungsional antara tiga variabel x, y, z, maka

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(z,x)} \frac{\partial(y,z)}{\partial(x,y)} \frac{\partial(z,x)}{\partial(y,z)} = 1 \quad (B.28)$$

Menafsirkan setiap Jacobian sebagai turunan parsial yang kami peroleh

$$[-(\partial y/\partial z)_x][-(\partial z/\partial x)_y][-(\partial x/\partial y)_z] = 1 \quad (B.29)$$

atau sederhananya

$$(\partial y/\partial z)_x (\partial z/\partial x)_y (\partial x/\partial y)_z = -1 \quad (B.30)$$

Meskipun Jacobian dalam Persamaan. (B.28) berperilaku seperti pecahan, turunan parsial yang sesuai masing-masing disertai dengan tanda minus; oleh karena itu, mereka tidak berperilaku seperti pecahan, menghasilkan tanda minus bersih di sebelah kanan Persamaan. (B.30). Persamaan (5.31) adalah relasi jenis ini di mana variabel bebasnya adalah p, V, T dengan N konstan di semua turunan dan oleh karena itu tidak relevan.

Geometri Diferensial dari Permukaan

Dalam lampiran ini, kami mengembangkan beberapa rumus berdasarkan geometri diferensial permukaan yang berguna dalam perawatan permukaan dan antarmuka, seperti yang dibahas di Bab 13 dan 14. Kami juga mengeksplorasi beberapa aspek ξ vektor yang digunakan untuk menangani antarmuka cairan padat anisotropik, serta kalkulus variasi yang diperlukan untuk menangani antarmuka lengkung. Untuk memudahkan, kami memberikan rumus diferensial dan integral utama yang melibatkan gradien permukaan ∇_s , divergen permukaan ∇_s , dan curl permukaan $\nabla_s \times$ operator. Ini diikuti dengan rumus untuk $\nabla_s \cdot \xi$ yang kami gunakan untuk mendapatkan generalisasi rumus Herring untuk potensial kimia pada suatu titik pada permukaan lengkung, serta rumus untuk bentuk kesetimbangan. Bentuk kesetimbangan juga dihitung dari formulasi variasional yang dapat digunakan untuk membuktikan konstruksi Wulff untuk energi bebas permukaan anisotropik yang dapat dibedakan.

C.1 Alternative Formulae for ξ Vector

Dalam Bab 14 (lihat Persamaan. (14.30) dan (14.31)) kita mendefinisikan vektor

$$\xi_\alpha(\hat{\mathbf{n}}) = \frac{\partial \tilde{\gamma}(\mathbf{P})}{\partial P_\alpha}; \xi(\hat{\mathbf{n}}) = \nabla_P \tilde{\gamma}(\mathbf{P}) \quad (\text{C.1})$$

Dimana $\tilde{\gamma}(\mathbf{P}) = P\gamma(\hat{\mathbf{n}})$, $\mathbf{P} = P\hat{\mathbf{n}}$ dan $\gamma(\hat{\mathbf{n}})$ adalah energi bebas antarmuka per satuan luas sebagai fungsi dari satuan normalnya $\hat{\mathbf{n}}$, dengan variabel lain tetap konstan dan ditekan. Kami juga menunjukkan bahwa $\gamma = \xi \cdot \hat{\mathbf{n}}$, $d\gamma = \xi \cdot d\hat{\mathbf{n}}$ dan $\hat{\mathbf{n}} \cdot d\xi = 0$ dimana semua turunan diasumsikan ada dan kontinu. Sekarang kami mengembangkan beberapa cara alternatif untuk menghitung $\xi(\hat{\mathbf{n}})$ langsung dari turunannya sehubungan dengan $\hat{\mathbf{n}}$.

Pertama, kita hanya mengetahui bahwa aturan rantai diferensiasi dapat digunakan untuk mengkompensasi fakta bahwa komponen $\hat{\mathbf{n}}$ tidak independen. Jadi

$$\xi_\alpha = \frac{\partial [P\gamma(\frac{\mathbf{P}}{P})]}{\partial P_\alpha} = \gamma \frac{P_\alpha}{P} + P \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial \gamma}{\partial n_\beta} \frac{\partial (\frac{P_\beta}{P})}{\partial P_\alpha} \quad (\text{C.2})$$

dimana turunan parsial berkenaan dengan n_β adalah turunan formal yang diambil seolah-olah n_β independen. Tapi

$$\frac{\partial (\frac{P_\beta}{P})}{\partial P_\alpha} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{P} - \frac{P_\alpha P_\beta}{P^3} \quad (\text{C.3})$$

jadi

$$\xi_\alpha = \gamma n_\alpha + \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial \gamma}{\partial n_\beta} (\delta_{\alpha\beta} - n_\alpha n_\beta) \quad (\text{C.4})$$

Jika kita mendefinisikan operator gradien formal ∇_n yang komponennya $\partial/\partial n_\alpha$, Persamaan. (C.4) dapat ditulis dalam bentuk vektor

$$\xi(\hat{\mathbf{n}}) = \gamma(\hat{\mathbf{n}}) \hat{\mathbf{n}} + [\nabla_n \gamma - \hat{\mathbf{n}}(\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla_n \gamma)] \quad (\text{C.5})$$

Mengingat berbagai cara γ dapat dinyatakan dalam komponen $\hat{\mathbf{n}}$, kuantitas $\nabla_n \gamma$ tidak unik tetapi kuantitas $[\nabla_n \gamma - \hat{\mathbf{n}}(\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla_n \gamma)]$ unik dan mewakili bagian tangensial ξ_t dari ξ .

Pilihan lain dapat digunakan untuk menyederhanakan Persamaan. (C.5) lebih jauh. Dengan adanya fungsi $\gamma(\mathbf{n}_\alpha)$ dari komponen n_α , kita selalu dapat menuliskannya dalam bentuk

$$\gamma_h = \gamma\left(\frac{n_\alpha}{(n_x^2+n_y^2+n_z^2)^{1/2}}\right) \quad (\text{C.6})$$

sehingga itu adalah fungsi homogen dari derajat nol dalam komponen $\hat{\mathbf{n}}$. Kemudian dari teorema Euler,

$$\sum_{\beta=1}^3 n_\beta \frac{\partial \gamma_h}{\partial n_\beta} = 0 \quad (\text{C.7})$$

atau lebih tepatnya $\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla_n \gamma_h = 0$. Kemudian Persamaan. (C.5) tereduksi menjadi

$$\xi(\hat{\mathbf{n}}) = \gamma(\hat{\mathbf{n}}) + \nabla_n \gamma_h \quad (\text{C.8})$$

Contoh Soal C.1. Untuk kristal yang memiliki simetri kubik, anisotropi utamanya adalah

$$\gamma(\hat{\mathbf{n}}) = \gamma_0 + \gamma_4(n_x^4 + n_y^4 + n_z^4) \quad (\text{C.9})$$

di mana γ_0 dan γ_4 adalah konstanta. Hitung $\xi(\hat{\mathbf{n}})$ secara langsung melalui diferensiasi terhadap komponen $\hat{\mathbf{n}}$.

Solusi C.1. Kami menulis

$$\gamma_h = \gamma_0 + \gamma_4 \frac{(n_x^4 + n_y^4 + n_z^4)}{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^2} \quad (\text{C.10})$$

jadi

$$\nabla_n \gamma_h = 4\gamma_4 \frac{(n_x^3 \hat{\mathbf{i}} + n_y^3 \hat{\mathbf{j}} + n_z^3 \hat{\mathbf{k}})}{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^2} - 4\gamma_4 \hat{\mathbf{n}} \frac{(n_x^4 + n_y^4 + n_z^4)}{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^3} \quad (\text{C.11})$$

Sekarang setelah diferensiasi selesai, kita dapat mengatur kedua penyebut sama dengan satu. Jadi

$$\xi \mathbf{t} = 4\gamma_4 [(n_x^3 \hat{\mathbf{i}} + n_y^3 \hat{\mathbf{j}} + n_z^3 \hat{\mathbf{k}}) - 4\hat{\mathbf{n}}(n_x^4 + n_y^4 + n_z^4)] \quad (\text{C.12})$$

dan tentu saja $\xi_n = \gamma \hat{\mathbf{n}}$, sesuai dengan Persamaan. (14.40).

Alternatif yang populer adalah menyatakan \mathbf{P} dalam koordinat kutub bola dengan jari-jari $r = P$, di mana θ adalah sudut kutub dan φ adalah sudut azimut. Kemudian operator gradien ∇_P menjadi

$$\nabla_r = \hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \left[\hat{\boldsymbol{\theta}} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\boldsymbol{\varphi}} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \quad (\text{C.13})$$

dimana vektor satuan

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{r}} &= \sin \theta \cos \varphi \hat{\mathbf{i}} + \sin \theta \sin \varphi \hat{\mathbf{j}} + \cos \theta \hat{\mathbf{k}}; \\ \hat{\boldsymbol{\theta}} &= \cos \theta \cos \varphi \hat{\mathbf{i}} + \cos \theta \sin \varphi \hat{\mathbf{j}} - \sin \theta \hat{\mathbf{k}}; \\ \hat{\boldsymbol{\varphi}} &= -\sin \varphi \hat{\mathbf{i}} + \cos \varphi \hat{\mathbf{j}}, \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

dapat dikaitkan dengan $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}}$ di ruang Cartesian. Jadi

$$\xi = \nabla_r [r\gamma(\theta, \varphi)] = \hat{\mathbf{r}}\gamma + \left[\hat{\boldsymbol{\theta}} \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} + \hat{\boldsymbol{\varphi}} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right] \quad (\text{C.15})$$

Di sini, $\hat{\mathbf{r}}$ harus diidentifikasi dengan vektor normal lokal $\hat{\mathbf{n}}$ pada suatu titik di permukaan kristal, di mana $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ dan $\hat{\boldsymbol{\varphi}}$ adalah vektor tangen satuan lokal. Representasi ini bisa membingungkan karena \mathbf{r} bukanlah vektor jari-jari ke beberapa titik di permukaan itu kecuali permukaan itu kebetulan adalah bola dengan jari-jari r . Lihat Bagian C.3 untuk representasi yang berhubungan dengan permukaan umum.

C.2 Geometri Diferensial Permukaan

Kami menyajikan beberapa elemen geometri diferensial permukaan yang berguna dalam menangani antarmuka lengkung dengan anisotropik $\gamma(\mathbf{n})$. Kami juga memperkenalkan operator gradien permukaan ∇_s dan memberikan persamaan untuk divergensi permukaan $\nabla_s \cdot \mathbf{V}$ dan beberapa propertinya. Kami mengikuti pengobatan langsung oleh Weatherburn [93, 94].

Kami mendefinisikan permukaan dalam istilah parameter u dan v dengan menggunakan persamaan parametrik $x = x(u, v)$, $y = y(u, v)$ dan $z = z(u, v)$, atau singkatnya $\mathbf{r} = \mathbf{r}(u, v)$, di mana fungsi yang terlibat diasumsikan memiliki turunan pertama dan kedua yang kontinu. Vektor

$$\mathbf{r}_u = \frac{\partial \mathbf{r}(u, v)}{\partial u}; \mathbf{r}_v = \frac{\partial \mathbf{r}(u, v)}{\partial v} \quad (\text{C.16})$$

bersinggungan secara lokal dengan permukaan pada titik u, v ; mereka tidak collinear tetapi mereka belum tentu ortogonal satu sama lain. Kami memilih vektor $\mathbf{r}_u, \mathbf{r}_v$ dan $\hat{\mathbf{n}}$ untuk membentuk triad tangan kanan, sehingga unit lokal normal luar diberikan oleh

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v}{|\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v|} = \frac{\mathbf{H}}{H} \quad (\text{C.17})$$

dimana vektor $\mathbf{H} = \mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v$ dan $H = |\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v|$ adalah besarnya. Elemen area vektor adalah

$$d\mathbf{A} = \hat{\mathbf{n}} dA = \hat{\mathbf{n}} |\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v| du dv = \hat{\mathbf{n}} H du dv = (\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v) du dv \quad (\text{C.18})$$

Kami mencatat bahwa $H = \mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v \cdot \hat{\mathbf{n}}$ dan siap menghitung $H^2 = EG - F^2$ di mana

$$E = \mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_u; F = \mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_v; G = \mathbf{r}_v \cdot \mathbf{r}_v \quad (\text{C.19})$$

Untuk menangani kemungkinan non-ortogonalitas \mathbf{r}_u dan \mathbf{r}_v , kami memperkenalkan vektor timbal balik

$$\mathbf{r}_u^\dagger = \frac{\mathbf{r}_v \times \hat{\mathbf{n}}}{H}; \mathbf{r}_v^\dagger = \frac{\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{r}_u}{H} \quad (\text{C.20})$$

yang ortogonal terhadap $\hat{\mathbf{n}}$ dan menghilangkan

$$\mathbf{r}_u^\dagger \cdot \mathbf{r}_u = 1; \mathbf{r}_u^\dagger \cdot \mathbf{r}_v = \mathbf{r}_v^\dagger \cdot \mathbf{r}_u = 0; \mathbf{r}_v^\dagger \cdot \mathbf{r}_v = 1 \quad (\text{C.21})$$

Cara $\hat{\mathbf{n}}$ berubah saat seseorang bergerak di sepanjang permukaan dapat dikaitkan dengan daerah kelengkungannya. Kami memeriksa turunannya¹⁰

$$\hat{\mathbf{n}}_u = \frac{\partial \hat{\mathbf{n}}(u, v)}{\partial u}; \hat{\mathbf{n}}_v = \frac{\partial \hat{\mathbf{n}}(u, v)}{\partial v} \quad (\text{C.22})$$

yang selalu normal untuk $\hat{\mathbf{n}}$. Oleh karena itu, mereka dapat diselesaikan sepanjang \mathbf{r}_u dan \mathbf{r}_v atau secara alternatif sepanjang \mathbf{r}_u^\dagger dan \mathbf{r}_v^\dagger . Bahkan,

$$d\hat{\mathbf{n}} = d\left(\frac{\mathbf{H}}{H}\right) = \frac{d\mathbf{H}}{H} - \mathbf{H} \frac{dH}{H^2} = \frac{d\mathbf{H}}{H} - \left(\hat{\mathbf{n}} \cdot \frac{d\mathbf{H}}{H}\right) \hat{\mathbf{n}} \quad (\text{C.23})$$

Kemudian jika kita menulis $\hat{\mathbf{n}}_u = L\mathbf{r}_u^\dagger + M\mathbf{r}_v^\dagger$, kita melihat bahwa $L = \mathbf{r}_u \cdot \hat{\mathbf{n}}_u = \mathbf{r}_u \cdot (\partial \mathbf{H} / \partial u) / H$ dan $M = \mathbf{r}_v \cdot \hat{\mathbf{n}}_u = \mathbf{r}_v \cdot (\partial \mathbf{H} / \partial u) / H$. Karena $\partial \mathbf{H} / \partial u = \mathbf{r}_{uu} \times \mathbf{r}_v + \mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_{uv}$, kita dengan mudah menghitung $L = -\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_{uu}$ dan $M = -\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_{uv}$. Demikian pula, kita menemukan $\hat{\mathbf{n}}_v = M\mathbf{r}_u^\dagger + N\mathbf{r}_v^\dagger$, di mana $N = -\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_{vv}$. Hasil tersebut dapat diringkas dalam notasi matriks dengan persamaan

$$\begin{pmatrix} \hat{\mathbf{n}}_u \\ \hat{\mathbf{n}}_v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L & M \\ M & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r}_u^\dagger \\ \mathbf{r}_v^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P & R \\ Q & S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r}_u \\ \mathbf{r}_v \end{pmatrix} \quad (\text{C.24})$$

dimana

$$L = -\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_{uu}; M = -\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_{uv}; N = -\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_{vv} \quad (\text{C.25})$$

¹⁰Perhatikan bahwa $\hat{\mathbf{n}}_u$ dan $\hat{\mathbf{n}}_v$ bukanlah vektor satuan; mereka adalah turunan dari vektor satuan.

dan

$$\begin{aligned} P &= \frac{LG - MF}{H^2}; R = \frac{ME - LF}{H^2} \\ Q &= \frac{MG - NF}{H^2}; S = \frac{NE - MF}{H^2} \end{aligned} \quad (C.26)$$

Matriks kedua dalam Persamaan. (C.24) diperoleh dengan menggunakan

$$\mathbf{r}_u^\dagger = \frac{G\mathbf{r}_u - F\mathbf{r}_v}{H^2}; \mathbf{r}_v^\dagger = \frac{-F\mathbf{r}_u + E\mathbf{r}_v}{H^2} \quad (C.27)$$

Seperti yang ditunjukkan oleh Weatherburn, kelengkungan rata-rata dan kelengkungan Gaussian sama dengan jejak dan determinan matriks kedua dalam Persamaan. (C.24), secara khusus

$$\kappa = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = P + S; G = \frac{1}{R_1 R_2} = PS - QR = \frac{LN - M^2}{H^2} \quad (C.28)$$

di mana R_1 dan R_2 adalah jari-jari utama kelengkungan yang diukur dalam bidang utama yang ortogonal satu sama lain dan mengandung $\hat{\mathbf{n}}$. Seseorang bisa berubah menjadi koordinat bidang utama melalui serangkaian transformasi linier yang pada akhirnya akan menghasilkan transformasi matriks itu melalui transformasi kesamaan yang mempertahankan jejak dan determinan.

Seseorang dapat melihat hubungan ke lengkungan dengan mudah dengan mengandaikan bahwa u dan v sudah merupakan koordinat ortogonal pada titik permukaan yang sedang dipertimbangkan dan bahwa mereka telah diorientasikan sehingga $\mathbf{r}_{uv} = 0$. Kemudian $F = 0$, elemen garis akan menjadi $ds^2 = E(du)^2 + G(dv)^2$, $\mathbf{r}_u^\dagger = \mathbf{r}_u/E$, $\mathbf{r}_v^\dagger = \mathbf{r}_v/G$, dan kedua matriks di Persamaan. (C.24) akan menjadi diagonal. Satuan vektor singgung dalam arah utama adalah $\hat{\mathbf{t}}_u = \mathbf{r}_u / E^{1/2}$ dan $\hat{\mathbf{t}}_v = \mathbf{r}_v / G^{1/2}$. Persamaan (C.24) akan menjadi sederhana

$$\hat{\mathbf{n}}_u = P\mathbf{r}_u = (L/E)\mathbf{r}_u; \hat{\mathbf{n}}_v = S\mathbf{r}_v = (N/G)\mathbf{r}_v \quad (C.29)$$

Untuk pilihan khusus ini, kelengkungan utama adalah

$$\frac{1}{R_1} = \left(\frac{d\theta}{ds}\right)_u = \frac{\hat{\mathbf{t}}_u \cdot \hat{\mathbf{n}}_u du}{E^{1/2} du} = \frac{L}{E} = P; \frac{1}{R_2} = \left(\frac{d\theta}{ds}\right)_v = \frac{\hat{\mathbf{t}}_v \cdot \hat{\mathbf{n}}_v dv}{G^{1/2} dv} = \frac{N}{G} = S \quad (C.30)$$

Jadi kita punya

$$d\hat{\mathbf{n}} = \frac{1}{R_1} \mathbf{r}_u du + \frac{1}{R_2} \mathbf{r}_v dv, \text{ sumbu utama} \quad (C.31)$$

yang setara dengan rumus Rodrigues.

Dalam kasus umum, kelengkungan utama diberikan oleh

$$\frac{1}{R_{1,2}} = \frac{P+S}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{P-S}{2}\right)^2 + QR} \quad (C.32)$$

yang dapat ditemukan dengan menentukan nilai eigen yang sesuai dengan sumbu utama. Garis besar dari transformasi ini adalah sebagai berikut: Jika kita menunjukkan matriks kedua dalam Persamaan. (C.24) oleh \mathcal{P} , dapat diubah menjadi bentuk diagonal dengan transformasi bentuk $Q^{-1}PQ$ di mana matriks $Q = A\Lambda^{-1/2}B$ mencakup tiga transformasi berurutan. Matriks A bersifat ortogonal dan mengubah elemen garis menjadi bentuk diagonal dengan nilai eigen pasti positif. Λ adalah matriks nilai eigen diagonal yang dihasilkan dan $\Lambda^{1/2}$ adalah akar kuadratnya; itu memberikan transformasi peregangan. Kombinasi transformasi $A\Lambda^{-1/2}$ mengambil elemen garis ke dalam bentuk $ds^2 = dX^2 + dY^2$ dan mengambil P menjadi matriks simetris. Matriks akhir B adalah matriks ortogonal yang memutar sumbu yang sudah ortogonal menjadi sumbu utama. Untuk referensi di masa mendatang, kami mencatat untuk parameter umum u, v Persamaan itu. (C.28) dapat ditulis

$$\mathcal{K} = \mathbf{r}_u^\dagger \cdot \hat{\mathbf{n}}_u + \mathbf{r}_v^\dagger \cdot \hat{\mathbf{n}}_v; G = \frac{\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{n}}_u \times \hat{\mathbf{n}}_v}{H} \quad (\text{C.33})$$

C.2.1 Operator Diferensial Permukaan

Operator gradien permukaan ∇_s didefinisikan sedemikian rupa

$$\nabla_{s\phi} \cdot d\mathbf{r} = d\phi = \frac{\partial \phi}{\partial u} du + \frac{\partial \phi}{\partial v} dv \quad (\text{C.34})$$

dimana $\phi(u, v)$ adalah fungsi skalar yang ditentukan di permukaan. Karena $d\mathbf{r} = \mathbf{r}_u du + \mathbf{r}_v dv$ mengikuti itu

$$\nabla_s = \mathbf{r}_u^\dagger \frac{\partial}{\partial u} + \mathbf{r}_v^\dagger \frac{\partial}{\partial v} \quad (\text{C.35})$$

Untuk vektor bentuk

$$\mathbf{V} = V^u \mathbf{r}_u + V^v \mathbf{r}_v + V^n \hat{\mathbf{n}} \quad (\text{C.36})$$

seseorang dapat membentuk divergensi permukaan

$$\nabla_s \cdot \mathbf{V} = \nabla_s \cdot (V^u \mathbf{r}_u + V^v \mathbf{r}_v) + V^n \nabla_s \cdot \hat{\mathbf{n}} \quad (\text{C.37})$$

di mana tidak ada kontribusi dari turunan komponen V^n karena \mathbf{r}_u^\dagger dan \mathbf{r}_v^\dagger tegak lurus terhadap $\hat{\mathbf{n}}$. Oleh anggota pertama Persamaan. (C.33) kita melihat itu

$$\nabla_s \cdot \hat{\mathbf{n}} = K \quad (\text{C.38})$$

jadi Persamaan. (C.37) menjadi

$$\nabla_s \cdot \mathbf{V} = \nabla_s \cdot (V^u \mathbf{r}_u + V^v \mathbf{r}_v) + V^n \mathcal{K} \quad (\text{C.39})$$

Perhatikan terutama bahwa istilah $V^n \mathcal{K}$ muncul karena permukaannya melengkung; tidak ada istilah seperti itu yang akan muncul untuk divergensi pada bidang x, y dari sistem koordinat kartesian. Komponen tangensial dari \mathbf{V} masing-masing mengarah pada dua suku karena \mathbf{r}_u dan \mathbf{r}_v bukanlah konstanta. Setelah beberapa aljabar diperoleh

$$\nabla_s \cdot \mathbf{V} = \frac{1}{H} \left[\frac{\partial}{\partial u} (H V^u) + \frac{\partial}{\partial v} (H V^v) \right] + V^n \mathcal{K} \quad (\text{C.40})$$

Kasus dengan kepentingan khusus terjadi ketika $\mathbf{V} = \mathbf{r}(u, v)$, vektor posisi itu sendiri. Kemudian

$$\nabla_s \cdot \mathbf{r} = \mathbf{r}_u^\dagger \frac{\partial}{\partial u} + \mathbf{r}_v^\dagger \frac{\partial}{\partial v} \quad (\text{C.41})$$

Seseorang juga dapat menentukan Laplacian permukaan dan ikal permukaan dan mendapatkan berbagai identitas vektor. Laplacian permukaan adalah

$$\nabla_s^2 \phi = \nabla_s \cdot \nabla_s \phi = \frac{1}{H} \left[\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{G \phi_u - F \phi_v}{H} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{G \phi_u - F \phi_v}{H} \right) \right] \quad (\text{C.42})$$

Seperti yang ditunjukkan oleh Weatherburn, $\nabla_s^2 \mathbf{r} = -\mathcal{K} \hat{\mathbf{n}}$ dan $\nabla_s^2 \hat{\mathbf{n}} = -(\mathcal{K}^2 - 2\mathcal{G}) \hat{\mathbf{n}} + \nabla_s \mathcal{K}$ Kerutan permukaan diberikan oleh

$$\begin{aligned} \nabla_s \times \mathbf{V} &= \frac{\hat{\mathbf{n}}}{H} \left[\frac{\partial}{\partial u} (F V^u + G V^v) - \frac{\partial}{\partial v} (E V^u + F V^v) \right] \\ &+ \frac{1}{H} [(M V^u + N V^v) \mathbf{r}_u - (L V^u + M V^v) \mathbf{r}_v] - \hat{\mathbf{n}} \times \nabla_s V^n \end{aligned} \quad (\text{C.43})$$

Kasus khusus adalah $\nabla_s \times \hat{\mathbf{n}} = 0$. Selain itu, $\nabla_s \times \nabla_s \phi$ dapat ditunjukkan sebagai vektor pada bidang tangen, tidak harus nol; ini adalah penyimpangan yang signifikan dari $\nabla \times \nabla \phi = 0$ dalam tiga dimensi.

Sebelum meninggalkan bagian ini kita menghitung variasi $\mathbf{H} = \mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v$ dan $\hat{\mathbf{n}} = \mathbf{H}/H$ untuk variasi bentuk normal

$$\delta \mathbf{r}(u, v) = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0(u, v) = \hat{\mathbf{n}}_0(u, v) \eta(u, v) \quad (\text{C.44})$$

di mana $\mathbf{r}_0(u,v)$ adalah sebuah titik pada suatu permukaan awal, \mathbf{r} adalah posisi pada permukaan bervariasi yang berdekatan, $\hat{\mathbf{n}}_0(u,v)$ adalah satuan normal pada permukaan asli dan kuantitas yang sangat kecil $\eta(u,v)$ sewenang-wenang tetapi dapat dibedakan. Ternyata

$$\delta \mathbf{H} = \mathbf{r}_u \times \delta \mathbf{r}_v - \mathbf{r}_v \times \delta \mathbf{r}_u = (\mathbf{r}_{0u} \times \hat{\mathbf{n}}_{0v} - \mathbf{r}_{0v} \times \hat{\mathbf{n}}_{0u})\eta + (\mathbf{r}_u \times \hat{\mathbf{n}}_0)\eta_v - (\mathbf{r}_v \times \hat{\mathbf{n}}_0)\eta_u \quad (\text{C.45})$$

untuk urutan pertama di η . Koefisien η dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan. (C.24) dan melaksanakan produk silang; ternyata $\mathbf{H}_0 \mathcal{K}_0$. Istilah yang melibatkan turunan η dapat diidentifikasi dalam istilah operator gradien permukaan Persamaan. (C.35) diterapkan ke η . Hasilnya adalah

$$\delta \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \mathcal{K}_0 \eta - H_0 \nabla_s \eta \quad (\text{C.46})$$

Karena $d\hat{\mathbf{n}}$ tegak lurus dengan $\hat{\mathbf{n}}$, kita lihat dari Persamaan. (C.23) bahwa suku pertama di $\delta \mathbf{H}$ tidak memberikan kontribusi kepada $\delta \hat{\mathbf{n}}$ tetapi suku kedua memberikan kontribusi untuk memberikan hasil yang penting

$$\delta \hat{\mathbf{n}} = -\nabla_s \eta \quad (\text{C.47})$$

C.2.2 Teorema Integral

Teorema divergensi permukaan mirip dengan teorema divergensi Gauss kecuali ia berlaku untuk permukaan yang kelengkungannya harus diperhitungkan. Ini berlaku untuk permukaan lengkung A yang memiliki satuan lokal normal $\hat{\mathbf{n}}$ dikelilingi oleh kurva miring tertutup C dengan elemen garis vektor $d\mathbf{l}$ dengan konvensi bahwa sirkulasi positif di sekitar area diatur oleh aturan tangan kanan. Vektor singgung satuan yang mengarah ke luar di sepanjang kurva itu dilambangkan dengan $\hat{\mathbf{t}}$ dan menunjuk ke arah $d\mathbf{l} \times \hat{\mathbf{n}}$. Teorema menyatakan bahwa

$$\int_A \nabla_s \cdot \mathbf{V} dA = \oint_C \mathbf{V}_t \cdot \hat{\mathbf{t}} d\mathbf{l} + \int_A V^n \mathcal{K} dA \quad (\text{C.48})$$

dimana $\mathbf{V}_t = V^u \mathbf{r}_u + V^v \mathbf{r}_v$ adalah bagian tangensial dari \mathbf{V} . Karena $\hat{\mathbf{t}} d\mathbf{l} = d\mathbf{l} \times \hat{\mathbf{n}}$, Persamaan. (C.48) juga dapat ditulis dalam bentuk

$$\int_A \nabla_s \cdot \mathbf{V} dA = \oint_C \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{V}_t \times d\mathbf{l} + \int_A V^n \mathcal{K} dA \quad (\text{C.49})$$

Istilah yang melibatkan kelengkungan \mathcal{K} mengikuti langsung dari istilah terakhir dalam Persamaan. (C.40) jadi kita hanya perlu berurusan dengan

$$\int_A \nabla_s \cdot \mathbf{V}_t dA = \int_{u,v} (\nabla_s \cdot \mathbf{V}_t) H du dv = \int_{u,v} \left[\frac{\partial(HV^u)}{\partial u} + \frac{\partial(HV^v)}{\partial v} \right] du dv \quad (\text{C.50})$$

dimana dua integral kedua diambil alih domain terkait di u, v . Tapi

$$\int_{u,v} \left[\frac{\partial(HV^u)}{\partial u} + \frac{\partial(HV^v)}{\partial v} \right] du dv = \oint_{u,v} HV^u dv - \oint_{u,v} HV^v du \quad (\text{C.51})$$

dimana tanda minus pada suku kedua di sebelah kanan muncul karena pilihan sirkulasi positif menurut aturan tangan kanan. Integrand dalam integral garis dalam Persamaan. (C.49) dapat ditulis

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_t \cdot d\mathbf{l} \times \hat{\mathbf{n}} &= (V^u \mathbf{r}_u + V^v \mathbf{r}_v) \cdot (\mathbf{r}_u du + \mathbf{r}_v dv) \times \hat{\mathbf{n}} \\ &= (V^u \mathbf{r}_u + V^v \mathbf{r}_v) \cdot H \left(-\mathbf{r}_v^\dagger du + \mathbf{r}_u^\dagger dv \right) = HV^u dv - HV^v du \end{aligned} \quad (\text{C.52})$$

sama seperti Persamaan. (C.51). Oleh karena itu, bagian tangensial dari \mathbf{V} memberikan kontribusi integral garis dalam Persamaan. (C.48) atau Persamaan. (C.49) dan komponen normal V^n menghasilkan suku yang mengandung kelengkungan \mathcal{K} . Dalam ruang datar dua dimensi, seseorang hanya akan memiliki integral garis.

Ada juga teorema keriting permukaan (Stokes), khususnya

$$\int_A (\nabla_s \times \mathbf{V}) \cdot d\mathbf{A} = \oint_C \mathbf{V} \cdot d\mathbf{l} \quad (\text{C.53})$$

yang mirip dengan teorema Stokes untuk curl tiga dimensi.

C.3 ξ Vektor untuk Permukaan Umum

Kami kembali ke Persamaan. (C.1) dan pilih $\mathbf{P} = \mathbf{H}$, dimana $\mathbf{H} = \mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v$ untuk beberapa permukaan kristal yang dipertimbangkan, untuk mendapatkan

$$\xi = \nabla_H [H\gamma(\mathbf{H}/H)] = \gamma \hat{\mathbf{n}} + H \nabla_H \gamma \quad (\text{C.54})$$

Kemudian dengan menggunakan relasi dari geometri diferensial dari Bagian C.2, kita temukan

$$\xi = \xi^u \mathbf{r}_u + \xi^v \mathbf{r}_v + \xi^n \hat{\mathbf{n}} \quad (\text{C.55})$$

dimana

$$\begin{aligned} \xi^u &= \mathbf{r}_u^\dagger \cdot H \nabla_H \gamma = (\mathbf{r}_v \times \hat{\mathbf{n}}) \cdot \nabla_H \gamma \\ \xi^v &= \mathbf{r}_v^\dagger \cdot H \nabla_H \gamma = (\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{r}_u) \cdot \nabla_H \gamma \\ \xi^n &= \gamma \end{aligned} \quad (\text{C.56})$$

Untuk menghitung $\nabla_H \gamma$, kita tulis

$$\gamma = \gamma^{*(\alpha, \beta)} \quad (\text{C.57})$$

di mana $\alpha = H_x/H$, $\beta = H_y/H$, dan $H_z/H = \pm \sqrt{1 - \alpha^2 - \beta^2}$ dengan tanda yang dipilih secara lokal untuk membuat $\hat{\mathbf{n}} = \mathbf{H}/H$ normal luar kristal yang dipertimbangkan. Kemudian

$$\xi_t = H \nabla_H \gamma = \frac{\partial \gamma^*}{\partial \alpha} (\hat{\mathbf{i}} - \alpha \hat{\mathbf{n}}) + \frac{\partial \gamma^*}{\partial \beta} (\hat{\mathbf{j}} - \beta \hat{\mathbf{n}}) \quad (\text{C.58})$$

yang tegak lurus dengan $\hat{\mathbf{n}}$ seperti yang diharapkan. Jadi

$$\begin{aligned} \xi^u &= \frac{\partial \gamma^*}{\partial \alpha} (\mathbf{r}_u^\dagger \cdot \hat{\mathbf{i}}) + \frac{\partial \gamma^*}{\partial \beta} (\mathbf{r}_u^\dagger \cdot \hat{\mathbf{j}}) \\ \xi^v &= \frac{\partial \gamma^*}{\partial \alpha} (\mathbf{r}_v^\dagger \cdot \hat{\mathbf{i}}) + \frac{\partial \gamma^*}{\partial \beta} (\mathbf{r}_v^\dagger \cdot \hat{\mathbf{j}}) \end{aligned} \quad (\text{C.59})$$

Untuk melangkah lebih jauh, kami mengadopsi parameterisasi spesifik permukaan:

$$x = u; y = v; z = w(u, v) \quad (\text{C.60})$$

Kemudian dengan $\mathbf{p} = \mathbf{w}_u$ dan $\mathbf{q} = \mathbf{w}_v$ kita punya

$$\mathbf{r}_u = \hat{\mathbf{i}} + p \hat{\mathbf{k}}; \mathbf{r}_v = \hat{\mathbf{j}} + q \hat{\mathbf{k}}; \mathbf{H} = -p \hat{\mathbf{i}} - q \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}} \quad (\text{C.61})$$

yang seperti itu

$$H = \sqrt{1 + p^2 + q^2}; \alpha = -p/H; \beta = -q/H \quad (\text{C.62})$$

Kita juga dapat menghitung vektor timbal balik

$$\mathbf{r}_u^\dagger = \frac{[(1+q^2)\hat{\mathbf{i}} - pq\hat{\mathbf{j}} + p\hat{\mathbf{k}}]}{H^2}; \mathbf{r}_v^\dagger = \frac{[-pq\hat{\mathbf{i}} + (1+p^2)\hat{\mathbf{j}} + q\hat{\mathbf{k}}]}{H^2} \quad (\text{C.63})$$

Kemudian dengan $\gamma(p, q) = \gamma^*(\alpha, \beta)$, Persamaan. (C.59) menjadi

$$\begin{aligned} \xi^u &= \frac{(1+q^2)}{H^2} \frac{\partial \gamma^*}{\partial \alpha} - \frac{pq}{H^2} \frac{\partial \gamma^*}{\partial \beta} = -H \frac{\partial \gamma(p, q)}{\partial p} \\ \xi^v &= \frac{pq}{H^2} \frac{\partial \gamma^*}{\partial \alpha} - \frac{(1+p^2)}{H^2} \frac{\partial \gamma^*}{\partial \beta} = -H \frac{\partial \gamma(p, q)}{\partial q} \end{aligned} \quad (\text{C.64})$$

Kita bisa menggunakan persamaan umum Persamaan. (C.40) untuk menghitung $\nabla_s \cdot \xi$. Untuk mengingat parameterisasi spesifik dari Persamaan. (C.60), kita sekarang menggunakan x dan y sebagai pengganti u dan v dan menulis $p = \partial z / \partial x$ dan $q = \partial z / \partial y$, menghasilkan

$$\nabla_s \cdot \xi = -\frac{1}{H} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(H^2 \frac{\partial \gamma}{\partial p} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(H^2 \frac{\partial \gamma}{\partial q} \right) \right] + \gamma K \quad (\text{C.65})$$

Lengkungan \mathcal{K} dapat dihitung dari Persamaan. (C.33) yang dapat disederhanakan karena $\hat{\mathbf{n}}_u = \frac{H_u}{H} - H \frac{H_u}{H^2}$ dan \mathbf{H} tegak lurus terhadap \mathbf{r}_u^\dagger dan \mathbf{r}_v^\dagger . Karena itu, secara umum

$$\mathcal{K} = \frac{\mathbf{r}_u^\dagger \cdot \mathbf{H}_u + \mathbf{r}_v^\dagger \cdot \mathbf{H}_v}{H} \quad (\text{C.66})$$

Dalam representasi kartesian khusus,

$$\mathcal{K} = - \frac{(1+p)^2 z_{xx} - 2pqz_{xy} + (1+q)^2 z_{yy}}{H^3} \quad (C.67)$$

Aljabar lugas memungkinkan kelengkungan ini ditulis dalam bentuk

$$\mathcal{K} = - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial H}{\partial q} \quad (C.68)$$

Persamaan (C.68) dapat digabungkan dengan Persamaan. (C.65) untuk menghasilkan, setelah aljabar yang cukup, hasil yang tersusun rapat

$$\nabla_s \cdot \xi = - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial p} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \Phi}{\partial q} \quad (C.69)$$

Dimana $\Phi = Hy$. Hasil ini dapat diperoleh lebih mudah dengan menggunakan kalkulasi variasional (lihat Bagian C.4.1) yang berkomitmen pada pilihan representasi Monge kita sejak awal. Perhatikan khususnya formulirnya

$$\nabla_s \cdot \xi = - (\Phi_{pp} z_{xx} + 2\Phi_{pq} z_{xy} + \Phi_{qq} z_{yy}) \quad (C.70)$$

yang menampilkan simetri hasil.

C.4 Rumus Herring

Kami melanjutkan untuk mendapatkan rumus karena Herring pada titik di permukaan anisotropik.

Turunan parsial Φ dalam Persamaan. (C.70) diberikan secara eksplisit oleh

$$\begin{aligned} \Phi_{pp} &= \frac{(1+p^2)\gamma}{(1+p^2+q^2)^{3/2}} + \frac{2p\gamma_p}{(1+p^2+q^2)^{1/2}} + (1+p^2+q^2)^{1/2}\gamma_{pp}; \\ \Phi_{pq} &= \frac{pq\gamma}{(1+p^2+q^2)^{3/2}} + \frac{p\gamma_p + p\gamma_q}{(1+p^2+q^2)^{1/2}} + (1+p^2+q^2)^{1/2}\gamma_{pq}; \\ \Phi_{qq} &= \frac{(1+q^2)\gamma}{(1+p^2+q^2)^{3/2}} + \frac{2q\gamma_q}{(1+p^2+q^2)^{1/2}} + (1+p^2+q^2)^{1/2}\gamma_{qq} \end{aligned} \quad (C.71)$$

Untuk kasus di mana γ adalah konstanta, Persamaan. (C.70) harus memberikan hanya $\gamma\mathcal{K}$, di mana \mathcal{K} adalah kelengkungan rata-rata, jadi kita mendapatkan rumus yang terkenal

$$\mathcal{K} = - \frac{(1+q^2)z_{xx} - 2pqz_{xy} + (1+p^2)z_{yy}}{(1+p^2+q^2)^{3/2}} \quad (C.72)$$

untuk jumlah kelengkungan utama. Penyederhanaan Persamaan. (C.70) untuk anisotropik γ dapat diperoleh dengan memilih sumbu kartesian yang sangat khusus pada setiap titik bentuk kesetimbangan. Sumbu z dipilih sepanjang bentuk normal menuju kesetimbangan dengan bidang x, y bersinggungan secara lokal dengan bentuk. Dalam hal ini, $p = q = 0$ ketika dievaluasi pada titik yang dipilih, yang memberikan

$$\nabla_s \cdot \xi = - (\gamma + \gamma_{pp})z_{xx} - 2\gamma_{pq}z_{xy} - (\gamma + \gamma_{qq})z_{yy}, \text{ pada titik } x_0, y_0, z \text{ sepanjang } \hat{n}_0 \quad (C.73)$$

Sebagai tambahan, sumbu x dan y diorientasikan di sepanjang sumbu utama kelengkungan permukaan, kita memiliki $z_{xy} = 0$ dan Persamaan. (C.73) tereduksi menjadi

$$\nabla_s \cdot \xi = \frac{\gamma + \gamma_{pp}}{R_1} + \frac{\gamma + \gamma_{qq}}{R_2}, \text{ pada titik } x_0, y_0, z \text{ sepanjang } \hat{n}_0, \text{ sumbu utama} \quad (C.74)$$

di mana $1/R_1 = -\partial^2 z / \partial x^2 = K_1$ dan $1/R_2 = -\partial^2 z / \partial y^2 = K_2$ adalah kelengkungan utama.

Di sekitar titik permukaan x_0, y_0 yang dipertimbangkan, sudut θ dibuat oleh $\hat{\mathbf{n}}$ dengan $\hat{\mathbf{n}}_0 = \hat{\mathbf{k}}$ diberikan oleh $\cos \theta = \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{k}} = (1 + p^2 + q^2)^{-1/2}$ jadi $\tan^2 \theta = p^2 + q^2$. Untuk bidang utama, $\tan \theta_1 = \pm p$ dan $\tan \theta_2 = \pm q$. Dengan notasi ini, Persamaan. (C.74) dapat ditulis dalam bentuk Herring

$$\nabla_s \cdot \xi = \frac{\gamma + \gamma_{\theta_1 \theta_1}}{R_1} + \frac{\gamma + \gamma_{\theta_2 \theta_2}}{R_2}, \text{ pada titik } x_0, y_0, \text{ bidang utama} \quad (\text{C.75})$$

di mana turunannya akan dievaluasi pada $\theta_1 = 0$ dan $\theta_2 = 0$.

Dengan memasukkan Persamaan. (C.75) di Persamaan. (14.90) dari teks tersebut, kami dapatkan

$$\omega_v^F - \omega_v^S = \frac{\gamma + \gamma_{\theta_1 \theta_1}}{R_1} + \frac{\gamma + \gamma_{\theta_2 \theta_2}}{R_2} \quad (\text{C.76})$$

yang merupakan versi hasil Herring yang agak lebih umum. Rumus Herring asli [38, 41] berkaitan dengan kasus antarmuka uap padat untuk komponen tunggal yang Persamaan. (14.102) menjadi

$$\mu = \mu_\infty + \Omega_0 \left[\frac{\gamma + \gamma_{\theta_1 \theta_1}}{R_1} + \frac{\gamma + \gamma_{\theta_2 \theta_2}}{R_2} \right] \quad (\text{C.77})$$

Meskipun berbentuk Persamaan. (C.76) adalah elegan, tidak terlalu berguna secara komputasi karena memerlukan seseorang untuk menemukan sumbu utama kelengkungan sebelumnya. Secara khusus, ini bukan persamaan diferensial untuk bentuk ekuilibrium, karena ini hanya berlaku pada satu titik. Ekspresi yang lebih berguna yang masih berlaku hanya pada satu titik tetapi tidak memerlukan pencarian sumbu utama dapat diperoleh dengan menggunakan Persamaan. (C.73), yaitu

$$\omega_v^F - \omega_v^S = -(\gamma + \gamma_{pp})z_{xx} - 2\gamma_{pq}z_{xy} - (\gamma + \gamma_{qq})z_{yy} \quad (\text{C.78})$$

Interpretasi geometris yang elegan dari istilah $\gamma + \gamma_{\theta_1 \theta_1}$ dan $\gamma + \gamma_{\theta_2 \theta_2}$ diberikan oleh Johnson [95] untuk kasus di mana Persamaan. (C.77) diterapkan untuk memberikan kondisi ekuilibrium lokal pada permukaan benda yang bukan bentuk kesetimbangan. Dalam hal ini, R_1 dan R_2 adalah jari-jari utama benda non-ekuilibrium pada titik yang dipertimbangkan. Johnson menunjukkan bahwa $\gamma + \gamma_{\theta_1 \theta_1}$ dan $\gamma + \gamma_{\theta_2 \theta_2}$ sebanding dengan jari-jari kelengkungan ρ_1 dan ρ_2 dari bentuk ekuilibrium yang diproyeksikan ke bidang utama dari benda non-kesetimbangan. Sejak bagian cembung dari plot ξ mirip dengan bentuk kesetimbangan, ternyata $\gamma + \gamma_{\theta_1 \theta_1}$ dan $\gamma + \gamma_{\theta_2 \theta_2}$ sama dengan jari-jari kelengkungan plot ξ , dihitung dalam bidang utama masing-masing benda non-kesetimbangan.

C.4.1 Formulasi Variasi

Jika kita mengadopsi representasi Monge $z = z(x, y)$ dari antarmuka, seseorang dapat merumuskan masalah variasional untuk bentuk ekuilibrium sebagai berikut. Kami meminimalkan energi bebas antarmuka

$$\int_{A_{xy}} \Phi dx dy \quad (\text{C.79})$$

dimana $\Phi = \gamma H = \gamma(p, q) \sqrt{1 + p^2 + q^2}$ pokok pada batasan volume konstan,

$$\int_{A_{xy}} z(x, y) dx dy \quad (\text{C.80})$$

Di sini, adalah energi bebas per satuan luas bidang x, y dan integrasinya di atas A_{xy} , bidang proyeksi tetap di bidang x, y . Melalui pengali Lagrange 2λ , diperoleh masalah variasional

$$\delta \int_{A_{xy}} [\Phi - 2\lambda z] dx dy = 0 \quad (\text{C.81})$$

Dengan melakukan variasi, Persamaan. (C.81) menjadi

$$\int_{A_{xy}} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial p} \delta p + \frac{\partial \Phi}{\partial q} \delta q - 2\lambda \delta z \right] dx dy = 0 \quad (C.82)$$

Kemudian dengan $\delta p = \delta \partial z / \partial x = \partial (\delta z) / \partial x$ dan $\delta q = \delta \partial z / \partial y = \partial (\delta z) / \partial y$, kita dapatkan

$$\int_{A_{xy}} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \delta z \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial q} \delta z \right) - \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \Phi}{\partial q} \delta q + 2\lambda \right] \delta z \right\} dx dy = 0 \quad (C.83)$$

Dua suku pertama dapat diintegrasikan ke batas di mana hasilnya menghilang, baik karena δz menghilang atau karena batas ditutup. Karena δz berubah-ubah dalam A_{xy} , koefisiennya dalam integral harus hilang, sehingga menghasilkan

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial q} \right) = 2\lambda \quad (C.84)$$

Mengingat Persamaan. (C.69) dan (14.90), $\nabla_s \cdot \xi = 2\lambda = \omega_F - \omega^s_v$.

Untuk benda tertutup, seseorang dapat menemukan integral dari Persamaan. (C.84) dengan mengikuti metode yang diuraikan oleh Landau dan Lifshitz [7, hal. 460]. Kami mengganti turunan ini dengan Jacobians sebagai berikut:

$$\left(\frac{\partial (\partial \Phi / \partial p)}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial (\partial \Phi / \partial p, y)}{\partial (x, y)}; \left(\frac{\partial (\partial \Phi / \partial p)}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial (x, \partial \Phi / \partial q)}{\partial (x, y)} \quad (C.85)$$

Kami mengalikan ekspresi yang dihasilkan dengan Jacobian $\partial(x, y) / \partial(p, q)$ untuk mendapatkan

$$-\frac{\partial (\partial \Phi / \partial p, y)}{\partial (p, q)} - \frac{\partial (x, \partial \Phi / \partial q)}{\partial (p, q)} = 2\lambda \frac{\partial (x, y)}{\partial (p, q)} \quad (C.86)$$

Lalu kami perkenalkan fungsinya

$$\phi(p, q) = z - xp - yq \quad (C.87)$$

differential whose

$$d\phi = -x dp - y dq \quad (C.88)$$

mengikuti karena $dz = p dx + q dy$. Jadi Persamaan. (C.86) menjadi

$$\frac{\partial (\partial \Phi / \partial p, \partial \Phi / \partial q)}{\partial (p, q)} - \frac{\partial (\partial \Phi / \partial p, \partial \Phi / \partial q)}{\partial (p, q)} = 2\lambda \frac{\partial (\partial \Phi / \partial p, \partial \Phi / \partial q)}{\partial (p, q)} \quad (C.89)$$

Integral yang jelas dari Persamaan. (C.89) adalah $\Phi = \lambda \phi$, jadi

$$\frac{\Phi(p, q)}{\lambda} = z - xp - yq = z - x \frac{\partial z}{\partial x} - y \frac{\partial z}{\partial y} \quad (C.90)$$

yang memiliki bentuk transformasi Legendre. Menurut Persamaan. (C.88)

$$d(\Phi / \lambda) = -x dp - y dq \quad (C.91)$$

jadi

$$\left(\frac{\partial (\Phi / \lambda)}{\partial p} \right)_q = -x; \left(\frac{\partial (\Phi / \lambda)}{\partial q} \right)_p = -y \quad (C.92)$$

Oleh karena itu, invers dari Persamaan. (C.90) adalah

$$z = (\Phi/\lambda) + px + yq = (\Phi/\lambda) - p \frac{\partial(\Phi/\lambda)}{\partial p} - q \frac{\partial(\Phi/\lambda)}{\partial q} \quad (C.93)$$

yang juga memiliki bentuk transformasi Legendre. Transformasi $X = \lambda x$, $Y = \lambda y$ dan $Z = \lambda z$ memberikan bentuk persamaan yang dikembangkan dalam Bagian 14.7.

Bentuk Persamaan. (C.90) dapat digunakan untuk mendapatkan konstruksi Wulff untuk kesetimbangan bentuk. Itu bisa ditulis ulang dalam bentuk

$$\gamma(p, q) = \lambda \frac{z - xp - yq}{\sqrt{1 + p^2 + q^2}} \quad (C.94)$$

yang merupakan persamaan diferensial parsial nonlinier orde pertama untuk $z(x, y)$. Komponen permukaan unit normal adalah

$$n_x = \frac{-p}{\sqrt{1 + p^2 + q^2}}; n_y = \frac{-q}{\sqrt{1 + p^2 + q^2}}; n_z = \frac{1}{\sqrt{1 + p^2 + q^2}} \quad (C.95)$$

dalam perjanjian dengan Persamaan. (C.62). Mengenai p dan q menjadi parameter, sisi kanan Persamaan. (C.94) melambangkan keluarga bidang singgung dengan bentuk kesetimbangan dan selubung bidang tersebut adalah integral dari persamaan diferensial parsial nonlinier untuk $z(x, y)$. Inilah dasar dari konstruksi Wulff. Ini menjadi lebih jelas jika kita menulis Persamaan. (C.94) dalam bentuk

$$\gamma(\hat{\mathbf{n}}) = \lambda \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{n}} \quad (C.96)$$

dari mana jelas bahwa γ sebanding dengan apa yang disebut fungsi pendukung untuk bentuk kesetimbangan. Dalam hal koordinat skala $\mathbf{R} = \lambda \mathbf{r}$, itu adalah fungsi pendukung untuk bentuk tersebut. Sebenarnya kita tahu dari Bagian 14.7 bahwa $\xi = \lambda \mathbf{r}$ jadi kita juga bisa menulisnya

$$\gamma(\hat{\mathbf{n}}) = \xi \cdot \hat{\mathbf{n}} \quad (C.97)$$

yang kita tahu sebagai salah satu sifat dari vektor ξ . Ada perbedaan halus tapi penting antara Persamaan (C.96) dan (C.97) yang perlu diperhatikan. Jika bentuk kesetimbangan memiliki orientasi yang hilang, Persamaan. (C.96) hanya memberikan benar ($\hat{\mathbf{n}}$) untuk orientasi itu benar-benar muncul di bentuk; untuk orientasi yang hilang itu memberikan fungsi lain yang kita sebut $\Gamma(\hat{\mathbf{n}})$ di Bagian 14.4. Di sisi lain, jika ξ dikenal untuk semua orientasi, termasuk telinga yang harus dipotong untuk memberikan bentuk kesetimbangan, seseorang akan mendapatkan $\gamma(\hat{\mathbf{n}})$ untuk semua orientasi dari Persamaan. (C.97).

D

Ekuilibrium Sistem Dua-keadaan

Kami menggunakan ansambel mikrokanonis untuk membuat studi rinci tentang ekuilibrium sebuah sistem komposit yang terdiri dari dua sub sistem yang masing-masing mempunyai jumlah putaran yang berbeda $1/2$ partikel. Ini akan berfungsi sebagai demonstrasi eksplisit tentang bagaimana sistem komposit mencapai keadaan yang paling mungkin, serta perkiraan yang mengarah keaditif entropi. Kami mengikuti perawatan dua sistem spin identik oleh Kittel dan Kroemer [6, hal. 37] tetapi biarkan setiap sistem memiliki jumlah putaran yang berbeda dan mengevaluasi secara eksplisit integral tumpang tindih untuk menentukan entropi dari sistem gabungan.

Pertama kami menganggap sistem terdiri dari N berputar, masing-masing tetap kokoh dan memiliki dua tingkat energi yang tidak merosot. Kami memeriksa konfigurasi sistem di mana keadaan lebih rendah dengan energi $-m_0 B$ (spin up) ditempati oleh n_1 berputar dan keadaan atas dengan energi $m_0 B$ (spin down) ditempati oleh $n_2 = N - n_1$ berputar. Sini, $m > 0$ adalah magnetik momen putaran dan B adalah kekuatan medan magnet. Mengikuti Kittel dan Kroemer, kami memperkenalkan kelebihan putaran, $2s$, di mana

$$2s =: n_1 - n_2, \tag{D.1}$$

Yang mengakibatkan

$$n_1 = \frac{N}{2} + s; \quad n_2 = \frac{N}{2} - s. \tag{D.2}$$

Di sini, s dapat menjadi integral $\dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots$ atau setengah integral $\dots, -5/2, \dots$, tergantung pada apakah N genap atau ganjil. Bagaimana pun, $2s$ akan mewakili kelebihan jumlah putaran di kondisi dasar, dan $0 \leq s \leq N/2$. Energi dari keadaan ini adalah

$$E = n_1(-m_0 B) + n_2(m_0 B) = -2sm_0 B. \tag{D.3}$$

Kami berasumsi bahwa putaran-putaran ini identik tetapi dapat dibedakan berdasarkan ketetapannya posisi secara solid. Lalu jumlah microstates dari sistem yang sesuai dengan konfigurasi yang diberikan adalah

$$\frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} = \frac{N!}{(\frac{N}{2}+s)!(\frac{N}{2}-s)!} =: \tilde{g}(N; s), \tag{D.4}$$

Dimana $\tilde{g}(N; s)$ adalah fungsi multiplisitas yang memiliki peran yang sama dengan fungsi multiplisitas $g(N, M)$ di Bagian 16.2 kecuali antar variabel yang berbeda, korespondensi nya sedang $s = N/2 - M$. Jadi, entropinya

$$S = k_B \ln \Omega(N, E) = k_B \ln \tilde{g}(N; s), \tag{D.5}$$

Dimana k_B adalah konstanta Boltzmann.

Kami melanjutkan untuk menggambarkan secara eksplisit apa yang terjadi pada entropi ketika dua sistem spin, salah satu ukuran N_1 dan yang lainnya berukuran N_2 , digabungkan untuk membentuk sistem dengan ukuran $N = N_1 + N_2$. Untuk melakukan ini, kami mencatat bahwa koefisien t^n dalam ekspansi binomial

$$(1+t)^{\mathcal{N}} = \sum_{n=0}^{\mathcal{N}} \frac{\mathcal{N}!}{n!(\mathcal{N}-n)!} t^n \quad (\text{D.6})$$

Sama dengan yang masuk ke Persamaan. (D.4). Mengingat relasinya

$$(1+t)^{\mathcal{N}_1} (1+t)^{\mathcal{N}_2} = (1+t)^{\mathcal{N}}, \quad (\text{D.7})$$

Kami berusaha untuk menghubungkan fungsi multiplisitas untuk system dengan N spin dengan multiplisitas fungsi dari sistem yang memiliki N₁ dan N₂ berputar dengan memperluas setiap binomial dan menyamakan koefisien dari pangkat seperti t. Dengan demikian

$$\sum_{r_1=0}^{\mathcal{N}_1} \frac{\mathcal{N}_1!}{r_1!(\mathcal{N}_1-r_1)!} t^{r_1} \sum_{r_2=0}^{\mathcal{N}_2} \frac{\mathcal{N}_2!}{r_2!(\mathcal{N}_2-r_2)!} t^{r_2} = \sum_{r=0}^{\mathcal{N}} \frac{\mathcal{N}!}{r!(\mathcal{N}-r)!} t^r. \quad (\text{D.8})$$

Menyamakan koefisien t^r menghasilkan

$$\sum_{r_1} \frac{\mathcal{N}_1!}{r_1!(\mathcal{N}_1-r_1)!} \frac{\mathcal{N}_2!}{r_2!(\mathcal{N}_2-r_2)!} = \frac{\mathcal{N}!}{r!(\mathcal{N}-r)!}, \quad (\text{D.9})$$

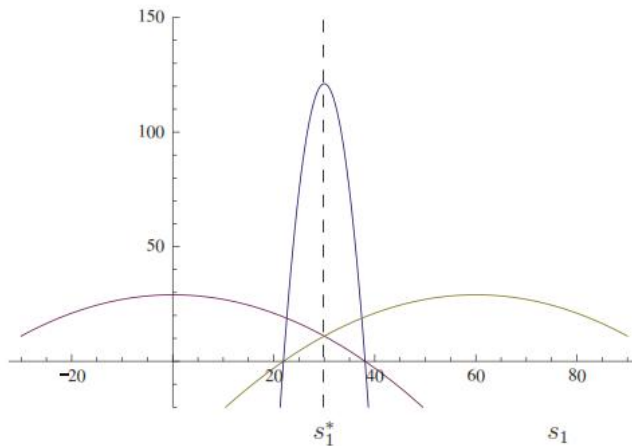
Dimana jumlahnya di atas r¹ dibatasi oleh himpunan kendala r¹ + r² = r, 0 ≤ r₁ ≤ N₁ Dan 0 ≤ r₂ ≤ N₂, yang juga menjamin 0 ≤ r ≤ N. Dalam hal fungsi multiplisitas g, Persamaan. (D.9) dapat ditulis

$$\sum_{s_1} \tilde{g}(\mathcal{N}_1; s_1) \tilde{g}(\mathcal{N}_2; s - s_1) = \tilde{g}(\mathcal{N}; s); \quad \mathcal{N} = \mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2, \quad (\text{D.10})$$

Dimana jumlah nya di atas s₁ memiliki batasan tambahan 0 ≤ s₁ ≤ N₁/2 dan 0 ≤ s₂ = s - s₁ ≤ N₂/2

Kita tahu bahwa s = s¹ + s² karena kekekalan energi. Kami tertarik pada system memiliki sejumlah besar putaran, katakanlah urutan 10²², dalam hal ini Persamaan. (D.10) dapat disederhanakan sangat karena jumlah di sebelah kiri akan didominasi oleh suku terbesarnya. Untuk melihat ini, satu dapat menggunakan perkiraan Stirling yang mengarah ke

$$\tilde{g}(\mathcal{N}; s) = \tilde{g}(\mathcal{N}; 0) e^{-2s^2/\mathcal{N}}, \quad (\text{D.11})$$



GAMBAR D – 1 Ilustrasi puncak tinggi dan sempit yang dihasilkan dari hasil perkalian dua puncak Gauss yang sama tinggi sebagai fungsi s₁ untuk N = 100 dan s = 60. Karena puncaknya sangat tinggi, kami telah memplotnya logaritm ke basis 10, khususnya log₁₀ = N₂ 10^g (N₁; s₁), catatan 10^g (N₂; s - s₁), dan log 10[^g (N₁; s₁)g (N)]. Bahkan untuk angka kecil ini, kita melihat bahwa puncak Gaussian akibat tumpang tindih memiliki ketinggian sekitar 10 dan lebar sekitar 10 dengan tinggi setengah.

Dimana

$$\tilde{g}(\mathcal{N}; 0) := \sqrt{\frac{2}{\pi \mathcal{N}}} 2^{\mathcal{N}}. \quad (\text{D.12})$$

Ini sering disebut sebagai pendekatan Gaussian dan berlaku juga untuk $\tilde{g}(N)$ dan $\tilde{g}(N_2; s_2)$. Forhugue N , fungsinya $\tilde{g}(N; s)$ sangat memuncak di dekat s fungsi berkelanjutan s . Hal yang sama berlaku untuk $\tilde{g}(N_1; s_1)$ dan $\tilde{g}(N_2; s_2)$ ($s_1 = 0$ dan merupakan kuasi-) sebagai fungsi s dan s_2 . Oleh karena itu kita dapat memperkirakan jumlah dalam Persamaan. (D.10) oleh integral untuk mendapatkan

$$\int ds_1 \tilde{g}(N_1; 0) \tilde{g}(N_2; 0) e^{-2s_1^2/N_1} e^{-2(s-s_1)^2/N_2} = \tilde{g}(N; 0) e^{-2s^2/N}. \quad (D.13)$$

Seperti diilustrasikan pada Gambar D – 1, integral dalam Persamaan. (D.13) berada di atas wilayah tumpang tindih dua Gaussians, satu berpusat di $s_1 = 0$ dan yang lainnya berpusat di $s_2 = s - s_1$. Produk puncak Gaussian yang tumpang tindih ini membentuk puncak Gauss yang lebih tinggi dan lebih sempit. Untuk sejumlah besar putaran khas system termodinamika, puncak tumpang tindih sangat tinggi dan sempit yang mendominasi integral dalam Persamaan. (D.13). Puncak tumpang tindih terjadi pada maksimum produk $\tilde{g}(Ns - s_1)$. Kita dapat menemukan posisi puncak ini dengan diferensiasi $\tilde{g}(N_1; s_1)$ dengan menghormati s_1 atau, lebih sederhananya, dengan membedakan logaritma nya dengan $s_1; s_2$, dengan $\tilde{g}(N_1; s_1)$ dan $\tilde{g}(N_2; s_2)$ untuk memperoleh

$$\frac{\partial \ln \tilde{g}(N_1; s_1)}{\partial s_1} = \frac{\partial \ln \tilde{g}(N_2; s_2)}{\partial s_2}; \quad s_2 = s - s_1. \quad (D.14)$$

Persamaan (D.14) menentukan nilai s_1^* dan $s_2^* = s - s_1^*$ yang sesuai dengan tumpang tindih puncak. Oleh karena itu, s_1^* dan s_2^* sesuai dengan kontribusi dominan termodinamika keadaan makro dari sub sistem. Energi total dibagi antara dua subsistem sehingga Persamaan. (D.14) terpenuhi, yang setara dengan menyamakan nya suhu. Dalam hal representasi eksplisit dari $\tilde{g}(N_1; s_1)$ dan $\tilde{g}(N_2; s_2)$ (lihat Persamaan. (D.11) dan (D.12)), kita bisa menulis persamaan (D.14) dalam bentuk

$$\frac{\partial}{\partial s_1} [\ln \tilde{g}(N_1; 0) - 2s_1^2/N_1] = \frac{\partial}{\partial s_2} [\ln \tilde{g}(N_2; 0) - 2s_2^2/N_2] \quad (D.15)$$

Yang mengakibatkan

$$\frac{s_1^*}{N_1} = \frac{s_2^*}{N_2} = \frac{s}{N}, \quad (D.16)$$

Dimana persamaan terakhir mengikuti karena $s_1^* + s_2^* = s$ dan $N_1 + N_2 = N$. Kami belum mendemonstrasikan aditifitas entropi ketika sub system ini ada digabungkan. Untuk melakukan ini, kita kembali ke Persamaan. (D.13) dan perkenalkan variabel $\delta = s - s_1$ seperti itu bahwa $\delta = 0$ sesuai dengan puncak produk Gaussians. Setelah beberapa aljabar dan penggunaan Persamaan. (D.16), integrand di Persamaan. (D.13) dapat ditulis

$$\tilde{g}(N_1; s_1) \tilde{g}(N_2; s - s_1) = (\tilde{g}_1 \tilde{g}_2)_{\max} e^{-\delta^2/\delta_0^2}, \quad (D.17)$$

dimana

$$(\tilde{g}_1 \tilde{g}_2)_{\max} := \tilde{g}(N_1; s_1^*) \tilde{g}(N_2; s_2^*) = \tilde{g}(N_1; 0) \tilde{g}(N_2; 0) e^{-2s^2/N} \quad (D.18)$$

dan

$$\delta_0 := \sqrt{\frac{N_1 N_2}{2N}}. \quad (D.19)$$

Oleh karena itu Persamaan. (D.13) kira-kira menjadi

$$(\tilde{g}_1 \tilde{g}_2)_{\max} \int e^{-\delta^2/\delta_0^2} d\delta = \tilde{g}(N; s). \quad (D.20)$$

Karena puncak Gaussian diwakili oleh Persamaan. (D.17) begitu tinggi dan sempit, kisaran integrasi integral dalam Persamaan. (D.20) bisa dianggap $-\infty$ sampai ∞ , dalam hal ini menjadi $\sqrt{\pi}\delta_0$ Jadi Persamaan (D.20) menjadi

$$\sqrt{\pi}\delta_0(\tilde{g}_1\tilde{g}_2)_{\max}=\tilde{g}(\mathcal{N};s). \tag{D.21}$$

Dari Persamaan. (D.21), kita lihat dengan bantuan Persamaan. (D.11) dan (D.19) bahwa $(\tilde{g}_1\sim\tilde{g}_2)$ maka tidak sama untuk $\tilde{g}(\mathcal{N};s)$ karena factor perkalian $\sqrt{\pi}\delta$. Namun jika kita ambil logaritma keduanya sisi untuk berhubungan dengan entropi, kita melihatnya

$$\ln(\tilde{g}_1\tilde{g}_2)_{\max}+\frac{1}{2}\ln\pi+\frac{1}{2}\ln\left(\frac{\mathcal{N}_1\mathcal{N}_2}{2\mathcal{N}}\right)=\ln\tilde{g}(\mathcal{N};s). \tag{D.22}$$

Mengingat Persamaan. (D.12) dan (D.18), kita melihat bahwa istilah pertama dalam Persamaan. (D.22) berorde N, urutan kedua adalah urutan 1, dan urutan ketiga adalah urutan ln N. Dua suku kedua diabaikan dibandingkan dengan yang pertama, jadi kami punya

$$\ln(\tilde{g}_1\tilde{g}_2)_{\max}=\ln\tilde{g}(\mathcal{N}_1;s_2^*)+\ln\tilde{g}(\mathcal{N}_2;s_1^*)=\ln\tilde{g}(\mathcal{N};s), \tag{D.23}$$

Yang menunjukkan aditifitas entropi.

Dengan kata lain, dalam batas termodinamika sejumlah besar putaran, masing-masing putaran sub sistem dapat dianggap sebagai yang paling mungkin, konsisten dengan yang umum suhu yang mengatur bagaimana mereka berbagi energi total kesetimbangan gabungannya. Ini adalah sifat umum, yang diyakini berlaku untuk semua sistem termodinamika. Disini kami hanya mendemonstrasikannya secara eksplisit dalam kasus sederhana.

E

Aspek Transformasi Kanonis

Kami menyajikan beberapa aspek transformasi kanonik yang digunakan dalam mekanika klasik untuk mentransformasikan dari satu kumpulan koordinat umum $q = q_1, q_2, \dots, q_N$ dan momen konjugasinya $p = p_1, p_2, \dots, p_N$ ke himpunan independen lain $Q = Q_1, Q_2, \dots, Q_N$ dan $P = P_1, P_2, \dots, P_N$ menurut relasi bentuk

$$q_i = q_i(Q, p, t); p_i = p_i(Q, p, t). \quad (E.1)$$

Dalam notasi yang dikompresi ini, kami menganggap q, p, Q , dan P sebagai vektor berdimensi- N yang tidak kami tulis dengan huruf tebal untuk menghindari ekspresi yang tidak praktis. Untuk partikel N yang masing-masing bergerak dalam tiga dimensi, kita akan mendapatkan $N = 3N$ dan seluruh ruang fase untuk sistem akan memiliki dimensi $6N$, tetapi kita mempertahankan notasi yang lebih umum yang dapat diterapkan di dunia dua dimensi, di mana $N = 2N$, atau jika derajat kebebasan tertentu ditekan.

Kami akan menangani kasus umum di mana Hamiltonian $H(q, p, t)$ serta persamaan transformasi bergantung pada waktu, meskipun minat utama kami adalah aplikasi pada sistem konservatif yang tidak memiliki ketergantungan eksplisit pada waktu.

Seperti diketahui, persamaan dinamik diberikan dalam variabel asli dengan persamaan Hamilton

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (E.2)$$

Di sini, titik di atas variabel menunjukkan turunan waktu totalnya, d/dt . Untuk transformasi kanonik, persamaan dinamis diberikan dalam variabel baru dengan persamaan bentuk yang sama

$$\dot{Q} = \frac{\partial H}{\partial P_i}; \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} \quad (E.3)$$

dimana $K(Q, P, t)$ adalah Hamiltonian baru.

Perlakuan kami untuk kasus umum ini mengikuti perawatan oleh Courant [96, hal. 248] tetapi dalam notasi modern mekanika klasik, seperti dalam Goldstein [97, hal. 378]. Ini juga mencakup demonstrasi bahwa kondisi yang diperlukan dan cukup untuk transformasi kanonik, yang akan diturunkan di bawah ini, secara eksplisit mengarah ke persamaan Hamilton untuk variabel baru. Courant melanjutkan untuk menunjukkan bahwa transformasi kanonik termasuk dalam apa yang disebut kelompok simplektis, yang darinya banyak properti mengikuti dengan mudah.¹ Secara khusus, akan ditunjukkan bahwa Jacobian

$$J = \frac{\partial(q, p)}{\partial(Q, P)} = \frac{\partial(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N)}{\partial(Q_1, Q_2, \dots, Q_N, P_1, P_2, \dots, P_N)} = \pm 1 \quad (E.4)$$

Karena nilai absolut dari Jacobian $|J| = 1$, elemen volume dalam ruang fase mengambil bentuk yang sama $dQ_1 dQ_2 \dots dQ_N dP_1 dP_2 \dots dP_N$ dalam hal variabel yang ditransformasikan seperti yang dilakukannya dalam variabel asli, yaitu $dq_1 dq_2 \dots dq_N dp_1 dp_2 \dots dp_N$. Fakta ini terkadang dapat digunakan untuk menyederhanakan penghitungan fungsi partisi klasik.

E.1 Kondisi yang Diperlukan dan Cukup

Kita mulai dengan mengingat bahwa persamaan Hamilton dapat diturunkan dengan menggunakan prinsip variasional

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} [\sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{H}(q, p, t)] dt = 0 \quad (E.5)$$

di mana δ menunjukkan variasi sinkron2 virtual dari lintasan aktual yang menghubungkan titik tetap dalam ruang fase pada waktu t_1 ke titik tetap lainnya dalam ruang fase pada waktu t_2 . Persamaan Euler-Lagrange yang dihasilkan, yang diperoleh dengan mempertimbangkan variasi koordinat dan momenta menjadi independen, hanyalah persamaan 2N orde pertama Hamilton, Persamaan. (E.2).

Transformasi ke variabel baru akan memiliki bentuk yang sama jika prinsip variasional yang sama berlaku, yaitu

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} [\sum_k P_k \dot{Q}_k - \mathcal{K}(Q, \mathcal{P}, t)] dt = 0 \quad (E.6)$$

Tentu saja, kita bebas menambahkan turunan waktu total dari beberapa fungsi $F(Q, P, t)$ ke integrand dalam Persamaan. (E.6) untuk mendapatkan

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \left[\sum_k P_k \dot{Q}_k - \mathcal{K}(Q, P, t) + \frac{dF(Q, P, t)}{dt} \right] dt = 0 \quad (E.7)$$

karena titik akhirnya sudah pasti, jadi

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{dF(Q, P, t)}{dt} dt = \delta F(Q, P, t)|_{t_1}^{t_2} = 0 \quad (E.8)$$

¹Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada David Kinderlehrer yang telah menyampaikan hal ini kepada perhatiannya dan telah memperkenalkannya pada literatur yang relevan.

²Di sini, sinkron berarti bahwa variasi independen δq dan δp berada pada waktu yang tetap. Untuk detailnya, lihat Goldstein [60, hal. 225].

Dengan perbandingan Persamaan. (E.5) dan (E.8), kami menyimpulkan bahwa transformasi kanonik dimungkinkan jika fungsi K dan F dapat ditemukan sedemikian rupa sehingga persamaan³

$$\sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{H}(q, p, t) = \sum_k P_k \dot{Q}_k - \mathcal{K}(Q, P, t) + \frac{dF(Q, P, t)}{dt} \quad (E.9)$$

memegang identik sebagai fungsi dari variabel $Q, P, \dot{Q}, \dot{P}, t$, di mana dapat dipahami bahwa ruas kiri akan dievaluasi dengan substitusi Persamaan. (E.1).

Dengan melakukan substitusi dan diferensiasi di Persamaan. (E.9), seseorang memperoleh himpunan persamaan berikut dari koefisien \dot{Q}_k , dari \dot{P}_k dan suku-suku yang tersisa:

$$\frac{\partial F}{\partial Q_k} = \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} - P_k; \quad (E.10)$$

$$\frac{\partial F}{\partial P_k} = \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial P_k} \quad (E.11)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \mathcal{K}(Q, P, t) - \mathcal{H}(q, p, t) + \sum_i p_i \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (E.12)$$

Karena persamaan ini menentukan turunan parsial dari F , persamaan ini akan dapat diselesaikan jika dan hanya jika semua turunan parsial campuran kedua tidak bergantung pada urutan diferensiasi.

Kami pertama kali berurusan dengan Persamaan. (E.10) dan (E.11) dan kemudian kembali lagi nanti ke Persamaan. (E.12) yang dapat dipenuhi dengan pilihan $K(Q, P, t)$ yang sesuai. Kami memperoleh:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P_j \partial P_k} - \frac{\partial^2 F}{\partial P_k \partial P_j} = \sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial P_k} \frac{\partial p_i}{\partial P_j} - \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \frac{\partial p_i}{\partial P_k} \right) = 0; \quad (E.13)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P_j \partial Q_k} - \frac{\partial^2 F}{\partial Q_k \partial P_j} = \sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \frac{\partial p_i}{\partial P_j} - \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \frac{\partial p_i}{\partial Q_k} \right) - \delta_{jk} = 0; \quad (E.14)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P_j \partial Q_k} - \frac{\partial^2 F}{\partial Q_k \partial P_j} = \sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \frac{\partial p_i}{\partial P_j} - \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \frac{\partial p_i}{\partial Q_k} \right) = 0; \quad (E.15)$$

Persamaan (E.13) hingga (E.15) adalah kondisi yang diperlukan dan cukup untuk transformasi kanonik. Mereka dapat ditulis dalam bentuk ringkas dalam tanda kurung Lagrange

$$[S, T]_{qp} = \sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial S} \frac{\partial p_i}{\partial T} - \frac{\partial q_i}{\partial T} \frac{\partial p_i}{\partial S} \right) \quad (E.16)$$

di mana S dan T adalah sembarang dua anggota dari himpunan Q, P . Dalam hal ini kondisi ini menjadi

$$[P_k, P_j]_{qp} = 0; [Q_k, P_j]_{qp} = \delta_{jk}; [Q_k, Q_j]_{qp} = 0 \quad (E.17)$$

³Perlakuan ini berbeda dengan perlakuan yang melibatkan pembangkitan fungsi yang merupakan fungsi dari variabel lama dan baru karena variabel $2N$ Q, P dalam Persamaan. (E.1) selalu independen. Jadi jika $F(Q, P, t)$ diganti dengan $F_1(Q, q, t)$, seseorang dapat memperoleh transformasi kanonik hanya jika variabel $2N$ Q, q adalah independen, yang tidak akan menjadi kasus untuk transformasi koordinat

Tentu kita bisa melakukan semuanya dengan menukar variabel yang asli dengan variabel yang baru, dalam hal ini kondisi yang setara akan menjadi.

$$[P_k, P_j]_{QP} = 0; [q_k, p_j]_{QP} = \delta_{kj}; [q_k, p_j]_{QP} = 0 \quad (E.18)$$

Sekarang kita kembali untuk mempertimbangkan turunan kedua campuran yang melibatkan waktu. Dari Persamaan. (E.12) Dapat dihitung

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial P_j \partial t} &= \frac{\partial K}{\partial P_j} - \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial P_j} + \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \right) + \sum_i \frac{\partial p_i}{\partial P_j} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \sum_i P_i \frac{\partial^2 q_i}{\partial P_j \partial t} \\ &= \frac{\partial K}{\partial P_j} - \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial p_i}{\partial P_j} + \dot{p}_i \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \right) + \sum_i \frac{\partial p_i}{\partial P_j} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \sum_i P_i \frac{\partial^2 q_i}{\partial P_j \partial t} \end{aligned} \quad (E.19)$$

Dan dari persamaan (E.11)

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P_j \partial t} = \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \frac{\partial p_i}{\partial t} + \sum_i P_i \frac{\partial^2 q_i}{\partial P_j \partial t} \quad (E.20)$$

Menyamakan parsial campuran dan menyelesaikan untuk $\partial K / \partial P_j$, kita dapatkan

$$\begin{aligned} \frac{\partial K}{\partial P_j} &= \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial p_i}{\partial P_j} + \dot{p}_i \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \right) - \sum_i \frac{\partial p_i}{\partial P_j} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \frac{\partial p_i}{\partial t} \\ &= \sum_k [Q_k, P_j]_{qp} \dot{Q}_k + \sum_k [P_k, P_j]_{qp} \dot{P}_k = \sum_k \delta_{kj} \dot{Q}_k = \dot{Q}_j \end{aligned} \quad (E.21)$$

Demikian pula, dari $\partial^2 F / \partial t \partial Q_j = \partial^2 F / \partial Q_j \partial t$ kita dapatkan

$$\begin{aligned} \frac{\partial K}{\partial Q_j} &= \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial p_i}{\partial Q_j} + \dot{p}_i \frac{\partial q_i}{\partial Q_j} \right) - \sum_i \frac{\partial p_i}{\partial Q_j} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial Q_j} \frac{\partial p_i}{\partial t} \\ &= \sum_k [Q_k, Q_j]_{qp} \dot{Q}_k + \sum_k [P_k, Q_j]_{qp} \dot{P}_k = - \sum_k \delta_{kj} \dot{P}_k = - \dot{P}_j \end{aligned} \quad (E.22)$$

Persamaan (E.21) dan (E.22) menunjukkan secara eksplisit bahwa kondisi Persamaan. (E.17) mengarah ke Hamilton persamaan dalam variabel baru.

E.1.1 Transformasi Simplektik

Kami sekarang menunjukkan bahwa kondisi Persamaan. (E.17) dapat ditulis dalam bentuk a transformasi simplektis. Ini dapat dicapai dengan memperkenalkan dua $2N \times 2N$ matriks

$$M = \begin{pmatrix} \partial q / \partial Q & \partial q / \partial P \\ \partial p / \partial Q & \partial p / \partial P \end{pmatrix}; S = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (E.23)$$

di mana setiap entri, itu sendiri, adalah matriks $N \times N$. Misalnya, $\partial q / \partial Q$ memiliki elemen matriks $(\partial q / \partial Q)_{ij} = \partial q_i / \partial Q_j$. Secara khusus, transformasi Jacobian, yang diberikan oleh Persamaan. (E.4), hanya $J = \det M$. Dalam matriks S , 1 dipahami sebagai matriks satuan $N \times N$ dan 0 adalah matriks Matriks nol $N \times N$. Kami mengamati itu

$$S^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (E.24)$$

jadi S berperan $i = \sqrt{-1}$ di ruang ini Kami juga mengamati itu

$$(\det S)^2 = \det S^2 = (-1)^{2N} = 1, \quad (E.25)$$

jadi $\det S = \pm 1$. Pemeriksaan menunjukkan bahwa $\det S = -1$ jika N ganjil dan $\det S = 1$ jika N genap.

Ternyata invers $S^{-1} = \tilde{S}$, transpos dari S . Kita juga membutuhkan transpos M , yaitu

$$\tilde{M} = \begin{pmatrix} \widetilde{\partial q / \partial Q} & \widetilde{\partial p / \partial Q} \\ \widetilde{\partial q / \partial P} & \widetilde{\partial p / \partial P} \end{pmatrix}, \quad (E.26)$$

Kemudian dari kondisi yang diberikan oleh Persamaan. (E.17) mengikuti itu

$$\tilde{M}SM = S \quad (E.27)$$

and M dikatakan sebagai matriks simplektis. Untuk melihat ini, hitung dulu

$$SM = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial q/\partial Q & \partial q/\partial P \\ \partial p/\partial Q & \partial p/\partial P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial p/\partial Q & \partial p/\partial P \\ -\partial q/\partial Q & -\partial q/\partial P \end{pmatrix}. \quad (E.28)$$

Kemudian $\tilde{M}SM$ diberikan oleh

$$\begin{pmatrix} \widetilde{\partial q/\partial Q} & \widetilde{\partial p/\partial Q} \\ \widetilde{\partial q/\partial P} & \widetilde{\partial p/\partial P} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial p/\partial Q & \partial p/\partial P \\ -\partial q/\partial Q & -\partial q/\partial P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ((QQ)) & ((QP)) \\ ((PQ)) & ((PP)) \end{pmatrix}, \quad (E.29)$$

dimana simbol dalam tanda kurung ganda adalah matriks $N \times N$ yang diberikan oleh Lagrange tanda kurung sebagai berikut:

$$((PP))_{kj} = [Pk, Pj]_{qp}; ((QP))_{kj} = [Qk, Pj]_{qp}; ((QQ))_{kj} = [Qk, Qj]_{qp} \quad (E.30)$$

dengan $((QP)) = -((PQ))$. Kemudian dengan Persamaan. (E.17), kita melihat bahwa sisi kanan Persamaan. (E.29) adalah sama dengan S .

Setelah mendirikan Persamaan. (E.27), sekarang kita dapat dengan mudah menghitung Jacobian untuk semua kanonik transformasi Kami punya

$$\det \tilde{M}SM = \det \tilde{M} \det S \det M = (\det M)^2 \det S = \det S. \quad (E.31)$$

Karena $\det S = \pm 1$, maka dapat dibatalkan dan diperoleh $(\det M)^2 = 1$ dari mana

$$J = \det M = \pm 1 \quad (E.32)$$

Jadi, seperti yang dinyatakan di atas, untuk transformasi kanonik elemen volume dalam ruang fase mengambil bentuk yang sama $dQ_1 dQ_2 \cdots dQ_N dP_1 dP_2 \cdots dP_N$ dalam hal variabel baru seperti yang dilakukannya dalam hal variabel aslinya, yaitu $dq_1 dq_2 \cdots dq_N dp_1 dp_2 \cdots dp_N$. Ini mungkin terlihat berlawanan dengan intuisi karena orang begitu akrab dengan fakta bahwa elemen volume sebenarnya Ruang kartesius adalah $dx dy dz$, sedangkan dalam koordinat silinder adalah $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$, yang mana mengandung faktor skala. Tetapi untuk transformasi kanonik, kita harus mengingat keduanya koordinat dan momen konjugatnya diubah. Seringkali terjadi setelah itu integrasi melalui momen konjugasi, faktor skala yang dikenal untuk koordinat muncul.

Matriks simplektis membentuk kelompok. Karena $\det M = \pm 1$, matriks invers M^{-1} ada. Perkalian persamaan (E.27) dari kanan sebesar M^{-1} dan dari kiri sebesar \tilde{M}^{-1} menghasilkan

$$S = \tilde{M}^{-1}SM^{-1} = (\widetilde{M^{-1}})SM^{-1} \quad (E.33)$$

jadi M^{-1} juga simpel. Selanjutnya jika M dan W adalah simplektis maka hasil perkaliannya $A = MW$ sederhana karena

$$\tilde{A}SA = \tilde{W}\tilde{M}SMW = \tilde{W}SW = S \quad (E.34)$$

yang menetapkan properti grup. Perkalian berkaitan dengan kanonik berturut-turut transformasi, yang menghasilkan transformasi kanonik lainnya.

E.2 Transformasi Kanonis yang Dibatasi

Kasus khusus yang penting adalah transformasi kanonik terbatas di mana transformasi dari q, p ke Q, P tidak melibatkan waktu secara eksplisit, yaitu,

$$q_i = q_i(Q, P); \quad p_i = p_i(Q, P). \quad (E.35)$$

Dalam keadaan ini, istilah yang mengandung $\partial q_i / \partial t$ di sisi kanan persamaan (E.12) akan hilang dan dimungkinkan untuk memilih fungsi F yang tidak memiliki eksplisit ketergantungan pada waktu, yaitu $F = F(Q, P)$. Dalam hal ini, seseorang dapat memperoleh kanonik transformasi di mana

$$\mathcal{H}(q, p, t) = \mathcal{K}(Q, P, t). \quad (E.36)$$

sehingga Hamiltonian baru dapat diperoleh dengan mengganti q (Q, P) dan p (Q, P) di aslinya Hamiltonian.

Tentu transformasi hanya akan kanonik jika kondisi yang diberikan oleh persamaan (E.17) atau, sebagai alternatif, persamaan (E.18) berlaku. Namun, untuk situasi terbatas ini, kami dapat mengikuti Goldstein [97, hal. 391] untuk mendapatkan sekumpulan kondisi yang lebih sederhana yang akan menjamin bahwa transformasi akan menjadi kanonik. Jadi

$$\frac{\partial K}{\partial P_i} = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial P_i} + \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial p_k}{\partial P_i} \right) \quad (\text{E.37})$$

dan

$$\dot{Q}_i = \sum_k \left(\frac{\partial Q_i}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial Q_i}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) = \sum_k \left(-\frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial Q_i}{\partial p_k} + \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial Q_i}{\partial q_k} \right) \quad (\text{E.38})$$

Agar transformasi menjadi kanonik, kita membutuhkan $\partial K / \partial P_i = \dot{Q}_i$ dan agar ini benar untuk setiap fungsi $\mathcal{H}(q, p, t)$, kita lihat dari perbandingan Persamaan. (E.37) dengan Persamaan. (E.38) itu

$$\frac{\partial q_k}{\partial P_i} = -\frac{\partial Q_i}{\partial p_k}, \quad \frac{\partial p_k}{\partial P_i} = \frac{\partial Q_i}{\partial q_k}. \quad (\text{E.39})$$

Demikian pula

$$\frac{\partial K}{\partial Q_i} = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial Q_i} + \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial p_k}{\partial Q_i} \right) \quad (\text{E.40})$$

dan

$$-\dot{P}_i = -\sum_k \left(\frac{\partial P_i}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial P_i}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial P_i}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial P_i}{\partial q_k} \right). \quad (\text{E.41})$$

Jadi membutuhkan $\partial K / \partial Q_i = -\dot{P}_i$ mengarah ke

$$\frac{\partial q_k}{\partial Q_i} = \frac{\partial P_i}{\partial p_k}, \quad \frac{\partial p_k}{\partial Q_i} = -\frac{\partial P_i}{\partial q_k}. \quad (\text{E.42})$$

Dalam Persamaan. (E.39) dan (E.42) penting untuk diingat bahwa variabel ditetapkan untuk masing-masing turunan parsial ini adalah q, p atau Q, P . Jadi, dalam notasi yang agak diperluas,

$$\frac{\partial p_k}{\partial P_i} = \left(\frac{\partial p_k}{\partial P_i} \right)_Q; \quad \text{sedangkan} \quad \frac{\partial P_i}{\partial p_k} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial p_k} \right)_q; \quad (\text{E.43})$$

jadi $\partial p_k / \partial P_i$ bukanlah kebalikan dari $\partial P_i / \partial p_k$.

Dengan menggunakan persamaan (E.39) dan (E.42) mudah untuk melihat bahwa kondisi umum untuk suatu transformasi kanonik terpenuhi. Misalnya untuk $[P_k, P_j]_{qp}$ kita punya

$$\sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial P_k} \frac{\partial p_i}{\partial P_j} - \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \frac{\partial p_i}{\partial P_k} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial P_k} \frac{\partial Q_j}{\partial q_i} + \frac{\partial Q_j}{\partial p_k} \frac{\partial p_i}{\partial P_k} \right) = \frac{\partial Q_j}{\partial P_k} = 0. \quad (\text{E.44})$$

$$\sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \frac{\partial p_i}{\partial P_j} - \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \frac{\partial p_i}{\partial Q_k} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \frac{\partial Q_j}{\partial q_i} + \frac{\partial Q_j}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial Q_k} \right) = \frac{\partial Q_j}{\partial Q_k} = \delta_{jk}. \quad (\text{E.45})$$

$$\sum_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \frac{\partial p_i}{\partial Q_j} - \frac{\partial q_i}{\partial Q_j} \frac{\partial p_i}{\partial Q_k} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial P_k}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial Q_j} + \frac{\partial q_i}{\partial Q_j} \frac{\partial P_k}{\partial q_i} \right) = \frac{\partial P_k}{\partial Q_j} = 0. \quad (\text{E.46})$$

F

Rotasi Benda Tegar

Tidak ada yang namanya benda tegar tetapi dalam banyak keadaan, benda padat sering kali dapat diperlakukan dengan pendekatan yang baik seolah-olah benda itu tegar. Selain itu, molekul dapat diperkirakan dengan benda tegar yang terdiri dari titik massa asalkan mode getaran tidak tereksitasi. Oleh karena itu kami meringkas beberapa sifat dari benda tersebut.

Rumus di bawah ini berkaitan dengan benda yang pusat massanya diam. Kita tahu bahwa energi kinetik total suatu benda adalah jumlah energi kinetik dari pusat massa dan energi kinetik terhadap pusat massa. Demikian pula, momentum sudut total adalah jumlah dari momentum sudut terhadap pusat massa ditambah momentum sudut dari pusat massa terhadap titik asal koordinat. Untuk alasan ini dan alasan lain yang memungkinkan penyederhanaan, kami hanya memperlakuka benda yang pusat massanya diam.

Kami menunjukkan koordinat titik benda seperti itu dengan vektor \mathbf{r} . Kita akan menulis sejumlah rumus untuk kasus kontinum yang massanya didistribusikan menurut kerapatan $\rho(\mathbf{r})$. Untuk mendapatkan rumus untuk kasus massa diskrit, hanya perlu menuliskan massa jenis sebagai penjumlahan dari fungsi delta, misalnya $\rho(r) = \sum m_i \delta(r - r_i)$ di mana integral diganti dengan penjumlahan.

F.1 Momen Inersia

Momen inersia suatu benda terhadap beberapa sumbu yang melewati pusat massanya ditentukan oleh rumus

$$I = \int \rho(r) r_{\perp}^2 dV, \quad (\text{F.1})$$

di mana integral berada di atas volume benda dan r_{\perp} adalah jarak ke titik dalam benda yang diukur tegak lurus dengan sumbu yang ditentukan. Kita dapat menentukan sumbu dengan mengandaikan itu terletak di sepanjang vektor satuan $\hat{\mathbf{a}}$ dalam hal ini $r_{\perp}^2 = |\hat{\mathbf{a}} \times \mathbf{r}|^2 = r^2 - (\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{a}})^2$. Dengan demikian Persamaan (F.1) dapat ditulis lebih eksplisit sebagai

$$I(\hat{\mathbf{a}}) = \int \rho(\mathbf{r}) (r^2 - (\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{a}})^2) dV = \quad (-\hat{\mathbf{a}}) = \sum_{\alpha, \beta} \hat{a}_{\alpha} \quad \alpha\beta \hat{a}_{\beta}, \quad (\text{F.2})$$

¹Notasi $\rho(\mathbf{r})$ dapat digunakan jika benda diam. Dalam Bagian F.1 kami membahas beberapa kasus benda berputar. Ini dilakukan dengan massa diskrit yang terletak pada posisi $r_i(t)$ yang bergantung pada waktu. Dalam hal ini kita harus menulis $\rho(\mathbf{r}(t))$ tetapi kita akan menekan ketergantungan pada t untuk kesederhanaan. Dalam Bagian F.5 kita menggunakan sistem koordinat berputar \mathbf{r}' di mana benda diam, jadi dalam hal ini kita tulis $\rho(\mathbf{r}')$. di mana α dan β menunjukkan koordinat Cartesian dan simetris **momen inersia tensor**

$$_{\alpha\beta} := \int \rho(\mathbf{r}) (r^2 \delta_{\alpha\beta} - x_{\alpha} x_{\beta}) dV. \quad (\text{F.3})$$

Untuk kasus benda tegar yang terdiri dari massa diskrit m_i terletak pada posisi r_i , seperti yang disebutkan sebelumnya, Persamaan (F.3) menjadi²

$$_{\alpha\beta} = \sum_i m_i (r_i^2 \delta_{\alpha\beta} - x_{i\alpha} x_{i\beta}). \quad (\text{F.4})$$

Dalam notasi dyadic, tensor ini dapat ditulis

$$\mathbf{I} = \sum_i m_i [r_i^2 \mathbf{1} - \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i], \quad (\text{F.5})$$

di mana $\mathbf{1}$ sesuai dengan tensor unit.

Dari definisinya, jelas bahwa komponen sebenarnya dari $_{\alpha\beta}$ akan bergantung pada orientasi benda terhadap sumbu yang dipilih. Jika benda diam sehubungan dengan sumbu ini, komponen ini akan menjadi konstanta. Kami mengamati bahwa $_{\alpha\beta} = _{\beta\alpha}$ sehingga tensor ini dapat didiagonalisasi dengan menggunakan pilihan sumbu, diputar sehubungan dengan beberapa pilihan sumbu asli. Transformasi seperti itu dapat dilakukan melalui transformasi ortogonal. Perlu dicatat, bagaimanapun, bahwa kuantitas $(\hat{\mathbf{a}})$ terhadap sumbu tetap $\hat{\mathbf{a}}$ tidak berubah jika benda diputar pada sumbu itu karena hanya bergantung pada r_{\perp} .

Jika benda tegar sedang bergerak terhadap sumbu kerangka acuan yang dipilih, komponen tensor $_{\alpha\beta}$ umumnya akan bergantung pada waktu. Untuk alasan yang baru saja disebutkan, bagaimanapun, nilai $(\hat{\mathbf{a}})$ tidak akan bergantung pada waktu karena benda berputar pada sumbu tetap manapun. Hal ini memberikan beberapa penyederhanaan dari beberapa rumus yang diberikan di bawah ini tetapi juga menyebabkan beberapa komplikasi dalam rumus di mana turunan waktu $_{\alpha\beta}$ terjadi. Dalam kasus seperti itu, seseorang harus mengevaluasi turunan waktu seperti itu secara eksplisit atau menggunakan reformulasi di mana dua sistem koordinat digunakan, satu diam berkenaan dengan benda dan di mana komponen $_{\alpha\beta}$ akan menjadi konstanta, dan yang lainnya berkenaan dengan benda yang bisa berputar.

F.1.1 Molekul Diatomik

Tensor momen inersia untuk molekul diatomik yang terdiri dari dua partikel titik dapat dihitung dari Persamaan. (F.3) dengan mengganti kerapatan dengan menjumlahkan dua fungsi delta,

$$\rho(\mathbf{r}) = m_1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + m_2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2), \quad (\text{F.6})$$

dimana satu partikel bermassa m_1 terletak di \mathbf{r}_1 dan partikel lainnya bermassa m_2 terletak di \mathbf{r}_2 . Jadi

²Jika selain asal pusat massa digunakan, itu terlihat dari Persamaan. (F.4) bahwa seseorang harus menambahkan ke $_{\alpha\beta}$ kuantitas $M(R^2 \delta_{\alpha\beta} - R_{\alpha} R_{\beta})$, di mana M adalah massa total dan \mathbf{R} adalah vektor dari titik asal baru ke pusat massa. Istilah cross menghilang karena definisi pusat massa. Tensor ini akan menghasilkan suku tambahan $M|\hat{\mathbf{a}} \times \mathbf{R}|^2$ ke $(\hat{\mathbf{a}})$.

$$_{\alpha\beta} = m_1 [r_1^2 \delta_{\alpha\beta} - x_{1\alpha} x_{1\beta}] + m_2 [r_2^2 \delta_{\alpha\beta} - x_{2\alpha} x_{2\beta}]. \quad (\text{F.7})$$

Kita ingat bahwa titik awal terletak di pusat massa dan melanjutkan untuk menghitung $_{\alpha\beta}$ dalam sistem sumbu utama x, y, z di mana koordinat partikelnya adalah $x_1 = x_2 = y_1 = y_2 = 0$, dan

$$z_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \ell_0; \quad z_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \ell_0, \quad (\text{F.8})$$

dimana $\ell_0 = |z_1 - z_2|$ adalah jarak pemisahan antar partikel. Dalam sistem koordinat ini, $r_1 = z_1$ dan $r_2 = z_2$ jadi kita langsung melihat bahwa $z_z = 0$ dan

$$z_z = y_y = m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 = \frac{\ell_0^2}{(m_1 + m_2)^2} (m_1 m_2^2 + m_2 m_1^2) = \ell_0^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (\text{F.9})$$

Perkalian kuantitas ℓ_0^2 dikenal sebagai massa tereduksi, yang dikenal dalam ilmu mekanika.

Jika partikelnya bukan partikel titik, melainkan bola jari-jari a_1 dan a_2 , akan ada nilai $z_z = (2/5)(m_1 a_1^2 + m_2 a_2^2)$ yang kecil dan masing-masing x_x dan y_y akan bertambah dengan jumlah yang sama. sebagian besar massa atom berada di intinya, katakanlah jari-jari r_0 , rasio z_z / x_x akan berada pada urutan besarnya $(r_0 / \ell_0)^2 \sim 10^{-8}$. Lihat Bagian F.8 untuk penjelasan terkait diskusi.

F.2 Momentum Sudut

Momentum sudut terhadap pusat massa ditentukan oleh

$$\mathbf{L} := \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \times \mathbf{v} dV, \quad (\text{F.10})$$

dimana \mathbf{v} adalah kecepatan benda di titik \mathbf{r} . Kuantitas

$$\hat{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{L} = \int \rho(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{v} dV = \int \rho(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{a}} \times \mathbf{r} \cdot \mathbf{v} dV = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \times \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{a}} dV = \mathbf{L} \cdot \hat{\mathbf{a}} \quad (\text{F.11})$$

adalah momentum sudut terhadap sumbu $\hat{\mathbf{a}}$. Hal ini terjadi karena $\hat{\mathbf{a}} \times \mathbf{r}$ memiliki magnitudo r_\perp dan arah $\hat{\mathbf{a}}$ tegak lurus terhadap bidang yang dibuat oleh $\hat{\mathbf{a}}$ dan \mathbf{r} . Perkalian dot-nya dengan \mathbf{v} memilih komponen \mathbf{v} yang tegak lurus terhadap bidang ini dalam arah yang berkaitan dengan sumbu $\hat{\mathbf{a}}$ sesuai dengan aturan tangan kanan.

Kami mendefinisikan vektor $\boldsymbol{\omega} := \hat{\mathbf{a}} \omega$, di mana ω adalah kecepatan sudut. Kemudian untuk rotasi benda kaku di sekitar sumbu $\hat{\mathbf{a}}$, dalam pengertian aturan tangan kanan, kita dapat menuliskan $\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$ di mana $\mathbf{r} \times \mathbf{v} = \mathbf{r} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = [\mathbf{r}^2 \boldsymbol{\omega} - (\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\omega}) \mathbf{r}] = [\mathbf{r}^2 \mathbb{1} - \mathbf{r} \mathbf{r}] \cdot \boldsymbol{\omega}$, di mana $\mathbb{1}$ adalah unit diadik dan $\mathbf{r} \mathbf{r}$ adalah produk tensor (diadik). Substitusi ke Persamaan. (F.10) memberi

$$\mathbf{L} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}, \quad (\text{F.12})$$

dimana \mathbf{I} adalah momen inersia tensor dengan komponen yang diberikan oleh Persamaan (F.3). Kita juga mengamati bahwa $\hat{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{L} = \hat{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} = \hat{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{a}} \omega = (\hat{\mathbf{a}}) \omega$.

F.3 Energi Kinetik

Energi kinetik terhadap pusat massa adalah

$$T = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} dV. \quad (\text{F.13})$$

Untuk rotasi rigid, $\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = \boldsymbol{\omega} \cdot [\mathbf{r}^2 \mathbb{1} - \mathbf{r} \mathbf{r}] \cdot \boldsymbol{\omega}$, jadi

$$T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2} \mathbf{I}(\hat{\mathbf{a}}) \omega^2. \quad (\text{F.14})$$

Jika kita menggunakan sistem koordinat di mana \mathbf{I} berada diagonal sesaat, kita akan dapat⁴

$$T = \frac{1}{2} (x_x \omega_x^2 + y_y \omega_y^2 + z_z \omega_z^2) \quad (\text{F.15})$$

dan Persamaan. (F.12) menjadi

$$L_x = I_{xx}\omega_x; \quad L_y = I_{yy}\omega_y; \quad L_z = I_{zz}\omega_z. \quad (\text{F.16})$$

Kemudian Persamaan. (F.15) dapat ditulis dalam bentuk

$$T = \frac{L_x^2}{2I_{xx}} + \frac{L_y^2}{2I_{yy}} + \frac{L_z^2}{2I_{zz}}. \quad (\text{F.17})$$

F.4 Turunan Waktu

Seperti yang dijelaskan di akhir Bagian F.1, komponen $I_{\alpha\beta}$ akan bergantung pada waktu jika benda berputar sehubungan dengan koordinat kerangka acuan. Kami pertama kali menghitung turunan waktu dari Persamaan. (F.5) pada saat benda berputar dengan kecepatan sudut ω sehubungan dengan kerangka acuan tersebut. Sebuah vector $\mathbf{r}_i(t)$ yang menempatkan titik i benda akan memiliki kecepatan $\mathbf{v}_i = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i$ dalam bingkai tersebut. Jadi $d\mathbf{r}_i^2/dt = 2\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{r}_i = 0$. Sebaliknya, turunan waktu dari $\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i$ diadik adalah

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i) = \mathbf{v}_i \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i \mathbf{v}_i = (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i (\mathbf{r}_i \times \boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \times \boldsymbol{\omega}, \quad (\text{F.18})$$

di mana tanda kurung dapat dihilangkan tanpa ambiguitas. Mengganti hasil ini menjadi turunan waktu dari Persamaan. (F.5) memberikan

$$\frac{d}{dt} \mathbf{I} = - \sum_i m_i [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \times \boldsymbol{\omega}]. \quad (\text{F.19})$$

Ternyata juga bahwa $\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{1} = \mathbf{1} \times \boldsymbol{\omega}$, yang dapat ditunjukkan dengan aljabar langsung dengan menuliskan $\mathbf{1} = \hat{i}\hat{i} + \hat{j}\hat{j} + \hat{k}\hat{k}$ dalam bentuk vektor satuan dari sistem koordinat Kartesius. Oleh karena itu Persamaan. (F.19) dapat ditulis dalam bentuk

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{I} - \mathbf{I} \times \boldsymbol{\omega}. \quad (\text{F.20})$$

³Dalam Bab 1 kita menyebut kuantitas ini T_i untuk membedakannya dari energi kinetik total.

⁴Jika sumbu rotasi tetap, $\mathbf{I}(\hat{\mathbf{a}})$ tidak akan berubah seiring waktu, seperti yang ditunjukkan oleh Persamaan. (F.21).

Untuk $\boldsymbol{\omega}$ sepanjang sumbu tetap $\hat{\mathbf{a}}$, kita lihat dari Persamaan. (F.2) itu

$$\frac{d}{dt} (\hat{\mathbf{a}}) = \hat{\mathbf{a}} \cdot \frac{d\mathbf{I}}{dt} \cdot \hat{\mathbf{a}} = \hat{\mathbf{a}} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{I} - \mathbf{I} \times \boldsymbol{\omega}) \cdot \hat{\mathbf{a}} = 0 \quad (\text{F.21})$$

karena kita dapat menukar dot dan cross di kedua sisi \mathbf{I} dan cross product dari $\hat{\mathbf{a}}$ dengan $\boldsymbol{\omega}$ lenyap. Hal ini selanjutnya mendukung pernyataan kita di akhir Bagian F.1 bahwa $\mathbf{I}(\hat{\mathbf{a}})$ tidak bergantung waktu bahkan untuk benda yang berputar pada sumbu tetap $\hat{\mathbf{a}}$.

Di sisi lain, dari Persamaan (F.12) kita melihat itu

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{I} \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} + \frac{d\mathbf{I}}{dt} \cdot \boldsymbol{\omega} = \mathbf{I} \cdot \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (\text{F.22})$$

atau akhirnya

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{I} \cdot \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L}. \quad (\text{F.23})$$

Istilah "ekstra" $\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L}$ berasal dari ketergantungan \mathbf{I} pada waktu saat dihitung dalam kerangka tetap di mana benda berputar.

Beralih ke energi kinetik yang diberikan oleh Persamaan. (F.14) kita melihat itu

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d\omega}{dt} \cdot \mathbf{I} \cdot \omega + \frac{1}{2} \omega \cdot \mathbf{I} \cdot \frac{d\omega}{dt} + \frac{1}{2} \omega \cdot \frac{d\mathbf{I}}{dt} \cdot \omega . \quad (\text{F.24})$$

Suku terakhir lenyap setelah substitusi Persamaan (F.20) dan dua lainnya bergabung untuk memberi

$$\frac{dT}{dt} = \omega \cdot \mathbf{I} \cdot \frac{d\omega}{dt} = \mathbf{L} \cdot \frac{d\omega}{dt} \quad (\text{F.25})$$

Dari situ kita melihat bahwa ketergantungan \mathbf{I} pada waktu tidak menghasilkan istilah tambahan.

Sekarang kita kembali ke Persamaan. (F.23) dan sadari bahwa sisi kiri sama dengan torsi \mathbf{N} yang dapat diterapkan ke tubuh. Jika torsi ini hilang, \mathbf{L} hanyalah sebuah konstanta, dan momentum sudut kekal. Jika tidak, kita dapat menggunakan perkalian dot dengan ω untuk mendapatkan

$$\omega \cdot \mathbf{N} = \omega \cdot \mathbf{I} \cdot \frac{d\omega}{dt} = \frac{dT}{dt} \quad (\text{F.26})$$

dari mana kita mengenali bahwa sisi kiri adalah \dot{E} yang disuplai oleh torsi, yang sama dengan laju waktu perubahan energi kinetik. Jika torsi menghilang, energi kinetik tetap, seperti yang diharapkan.

F.5 Sistem Koordinat Rotasi

Beberapa komplikasi pada Bagian F.4 dapat dihindari dengan menggunakan dua system koordinat, system tanpa prima dengan koordinat x, y, z seperti yang dijelaskan di atas, yang di sini kami anggap sebagai kerangka inersia, dan sistem prima dengan koordinat x', y', z' memiliki sumbu asal dan koordinat yang sama tertanam di tubuh kaku. Sumbu sistem prima berputar dengan tubuh. Sebuah titik i dalam tubuh dapat dijelaskan dengan vektor $\mathbf{r}_i = x_i \hat{\mathbf{i}} + y_j \hat{\mathbf{j}} + z_k \hat{\mathbf{k}}$ atau vektor $\mathbf{r}'_i = x'_i \hat{\mathbf{i}}' + y'_j \hat{\mathbf{j}}' + z'_k \hat{\mathbf{k}}'$, dan karena ini adalah titik yang sama, kita memiliki $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i$. Saat tubuh berputar, koordinatnya x_i, y_j, z_k berubah seiring waktu tetapi vektor satuan $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}}$ tetap konstan dalam waktu; di sisi lain, koordinat x'_i, y'_j, z'_k tetap konstan dalam waktu satuan vektor $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}}$ rotasi dengan waktu.

Ini mengikuti momen inersia tensor, dievaluasi sehubungan dengan prima sistem, akan memiliki komponen yang tidak bergantung pada waktu, meskipun dipresentasikan tensor akan tergantung pada waktu melalui vector satuan $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}}$. Secara khusus, seseorang dapat memilih orientasi sumbu prima sehubungan dengan benda, sekali dan untuk selamanya, sehingga momen tensor inersia adalah diagonal, dengan elemen diagonal $I_1 = I_{x'x'}, I_2 = I_{y'y'},$ dan $I_3 = I_{z'z'}$ dan dengan elemen diagonal $I_{x'y'} = I_{y'z'} = I_{z'x'} = 0$. Seperti representasi, momen inersia menjadi

$$\mathbf{I}' = \sum_i m_i [\mathbf{r}'_i{}^2 - \mathbf{r}'_i \mathbf{r}'_i] = \hat{\mathbf{i}}' I_1 \hat{\mathbf{i}}' + \hat{\mathbf{j}}' I_2 \hat{\mathbf{j}}' + \hat{\mathbf{k}}' I_3 \hat{\mathbf{k}}' \quad (\text{F.27})$$

Dalam notasi ini, prima pada \mathbf{I}' hanya pengingat bahwa ini adalah momen inersia dinyatakan dalam vector satuan $\hat{\mathbf{i}}', \hat{\mathbf{j}}', \hat{\mathbf{k}}'$ daripada vector satuan $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}}$ yang tidak bergantung waktu. Faktanya, ironisnya $\mathbf{I} = \mathbf{I}'$, hanya sebagai $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i$, tapi komponen tensor kini berbeda, yang untuk \mathbf{I}' tidak bergantung pada waktu.

Demikian pula, momentum sudut dapat diwakili oleh $\mathbf{L} = L_x \hat{\mathbf{i}} + L_y \hat{\mathbf{j}} + L_z \hat{\mathbf{k}}$ atau alternatifnya $\mathbf{L}' = L'_x \hat{\mathbf{i}}' + L'_y \hat{\mathbf{j}}' + L'_z \hat{\mathbf{k}}'$, dengan $\mathbf{L} = \mathbf{L}'$. Saat $\mathbf{L} = \mathbf{I} \cdot \omega$ kita juga mempunyai

$$\mathbf{L}' = \mathbf{I}' \cdot \omega' = I_1 \omega_x \hat{\mathbf{i}}' + I_2 \omega_y \hat{\mathbf{j}}' + I_3 \omega_z \hat{\mathbf{k}}' \quad (\text{F.28})$$

Dimana $\omega = \omega_x \hat{\mathbf{i}} + \omega_y \hat{\mathbf{j}} + \omega_z \hat{\mathbf{k}}$ atau alternatifnya $\omega' = \omega_x \hat{\mathbf{i}}' + \omega_y \hat{\mathbf{j}}' + \omega_z \hat{\mathbf{k}}'$, dengan $\omega = \omega'$.

F.5.1 Turunan Waktu Ditinjau Kembali

Kami pertama kali mempertimbangkan vektor umum $\mathbf{G} = G_x \hat{\mathbf{i}} + G_y \hat{\mathbf{j}} + G_z \hat{\mathbf{k}}$ atau alternatifnya $\mathbf{G}' = G'_x \hat{\mathbf{i}}' + G'_y \hat{\mathbf{j}}' + G'_z \hat{\mathbf{k}}'$, dengan $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$, dan dimana $G_x' + G_y' + G_z'$ tidak selalu bergantung pada waktu. Turunan waktunya adalah

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \frac{dG_x}{dt} \hat{\mathbf{i}} + \frac{dG_y}{dt} \hat{\mathbf{j}} + \frac{dG_z}{dt} \hat{\mathbf{k}} = \frac{dG'_x}{dt} \hat{\mathbf{i}}' + \frac{dG'_y}{dt} \hat{\mathbf{j}}' + \frac{dG'_z}{dt} \hat{\mathbf{k}}' + G'_x \frac{d\hat{\mathbf{i}}'}{dt} + G'_y \frac{d\hat{\mathbf{j}}'}{dt} + G'_z \frac{d\hat{\mathbf{k}}'}{dt} = \frac{d\mathbf{G}'}{dt} \quad (\text{F.29})$$

Tapi $d\hat{\mathbf{i}}'/dt = \boldsymbol{\omega} \times \hat{\mathbf{i}}'$ dan demikian pula untuk $d\hat{\mathbf{j}}'/dt$ dan $d\hat{\mathbf{k}}'/dt$, jadi

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = \frac{dG'_x}{dt} \hat{\mathbf{i}}' + \frac{dG'_y}{dt} \hat{\mathbf{j}}' + \frac{dG'_z}{dt} \hat{\mathbf{k}}' + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{G}' \quad (\text{F.30})$$

Persamaan (F.30) bisa ditulis sebagai

$$\left(\frac{d\mathbf{G}}{dt} \right)_{\text{tetap}} = \left(\frac{d\mathbf{G}}{dt} \right)_{\text{rotasi}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{G}' \quad (\text{F.31})$$

Tetapi notasi ini dapat dengan mudah disalah artikan karena dalam $(d\mathbf{G}'/dt)_{\text{rotasi}}$ satu hanya membedakan komponen \mathbf{G}' , bukan vector satuan. Perhatian lainnya menyangkut interpretasi ungkapan

$$\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{G} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{G}' = \boldsymbol{\omega}' \times \mathbf{G} = \boldsymbol{\omega}' \times \mathbf{G}' \quad (\text{F.32})$$

Yang pertama dan yang terakhir mudah untuk dievaluasi dalam kaitannya dengan aturan biasa untuk produk silang dan menghasilkan ekspresi masing-masing dalam bentuk vektor unit yang tidak di prima dan diprioritaskan; dua di tengah adalah ekspresi hibrid dan salah satu anggotanya harus diselesaikan sepanjang koordinat yang lain untuk menghitung perkalian silang. Misalnya, penggunaan $\boldsymbol{\omega}' \times \mathbf{G}'$ dalam Persamaan. (F. 30) akan mengarah langsung ke ekspresi untuk $d\mathbf{G} / dt$ diselesaikan sepanjang vektor prima.

Untuk kasus special dari $\mathbf{G} = \mathbf{r} = \mathbf{r}'$, kita ingat bahwa komponen \mathbf{r} adalah konstan dalam bingkai yang berputar, jadi

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} = \boldsymbol{\omega}' \times \mathbf{r}' = \frac{d\mathbf{r}'}{dt} \quad (\text{F.33})$$

Untuk kasus momentum sudut \mathbf{L} , kita berasal dari Persamaan (F. 28) itu

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = I_1 \frac{d\omega'_x}{dt} \hat{\mathbf{i}}' + I_2 \frac{d\omega'_y}{dt} \hat{\mathbf{j}}' + I_3 \frac{d\omega'_z}{dt} \hat{\mathbf{k}}' + \boldsymbol{\omega}' \times \mathbf{L}' \quad (\text{F.34})$$

yang harus dibandingkan dengan Persamaan. (F. 23). Di sisi kanan Persamaan. (F. 34), $d\mathbf{L} / dt = d\mathbf{L}' / dt$ diselesaikan sepanjang komponen vektor basis prima yang bergantung pada waktu, tetapi komponen I_1 , I_2 , dan I_3 tidak bergantung pada waktu. Karena torsi $\mathbf{N} = d\mathbf{L} / dt$, komponen torsi dalam sistem prima adalah

$$\begin{aligned} N_1 &= I_1 \dot{\omega}_1 + \omega_2 \omega_3 (I_3 - I_2); \\ N_2 &= I_2 \dot{\omega}_2 + \omega_3 \omega_1 (I_1 - I_3); \\ N_3 &= I_3 \dot{\omega}_3 + \omega_1 \omega_2 (I_2 - I_1); \end{aligned} \quad (\text{F.35})$$

Dimana $x', y', z' \rightarrow 1, 2, 3$ dan $\dot{\omega}_1 = d\omega_1 / dt$, dll. Persamaan (F.35) adalah **persamaan gerak Euler** dari tubuh yang kaku. Daya yang dihasilkan oleh torsi kemudian

$$\boldsymbol{\omega}' \cdot \mathbf{N}' = I_1 \omega_1 \dot{\omega}_1 + I_2 \omega_2 \dot{\omega}_2 + I_3 \omega_3 \dot{\omega}_3 = \frac{dT'}{dt} \quad (\text{F.36})$$

yang harus dibandingkan dengan Persamaan (F. 26) dengan

$$T' = \frac{1}{2} (I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2 + I_3 \omega_3^2) = T \quad (\text{F.37})$$

Dalam bingkai yang belum dilapisi, T diberikan oleh Persamaan. (F. 14). Keuntungan dari Persamaan. (F. 37) adalah bahwa komponen I_1 , I_2 , dan I_3 tidak bergantung pada waktu.

Dengan menggunakan alasan yang sama yang menyebabkan Persamaan. (F. 30), kita dapat menyimpulkan itu

$$\frac{d\mathbf{I}'}{dt} = \boldsymbol{\omega}' \times \mathbf{I}' - \mathbf{I}' \times \boldsymbol{\omega}' \quad (\text{F.38})$$

yang tentunya memiliki bentuk yang sama dengan Persamaan. (F. 20) dan menahan apakah sumbu utama digunakan atau tidak dalam bingkai berputar. Jadi,

$$\frac{d\mathbf{L}'}{dt} = \frac{d}{dt}(\mathbf{I}' \cdot \boldsymbol{\omega}') = \mathbf{I}' \cdot \dot{\boldsymbol{\omega}}' + \frac{d\mathbf{I}'}{dt} \cdot \boldsymbol{\omega}' = \mathbf{I}' \cdot \dot{\boldsymbol{\omega}}' + \boldsymbol{\omega}' \times \mathbf{I}' \cdot \boldsymbol{\omega}' \quad (\text{F.39})$$

yang setuju dengan Persamaan. (F. 34) jika sumbu utama digunakan. Demikian pula,

$$\frac{dT'}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt}(\boldsymbol{\omega}' \cdot \mathbf{I}' \cdot \boldsymbol{\omega}') = \boldsymbol{\omega}' \cdot \mathbf{I}' \cdot \dot{\boldsymbol{\omega}}' \quad (\text{F.40})$$

yang setuju dengan Persamaan. (F. 36) jika sumbu utama digunakan.

F.6 Formulasi Matriks

Kepentingan utama kami sejauh menyangkut mekanika statistik klasik adalah untuk mengekspresikan Hamiltonian dalam istilah koordinat dan momentum kanonik. Karena energi disediakan oleh Persamaan. (F. 37), tetap mengekspresikan $\boldsymbol{\omega}'$ dalam hal transformasi dari sistem koordinat tetap kesistem koordinat berputar. Hal ini dapat dilakukan dengan menuliskan transformasi dalam bentuk matriks

$$\mathbf{x}' = A\mathbf{x} \quad (\text{F.41})$$

Dengan invers

$$\mathbf{x} = A^T \mathbf{x}', \quad (\text{F.42})$$

dimana \mathbf{x} dan \mathbf{x}' adalah vector kolom. A adalah matriks ortogonal yang bergantung pada waktu dan A^T adalah transpos, yang juga merupakan kebalikannya. Mengikutinotasi dan konvensi Goldstein [60, hal. 107], A dapat dituliskan dalam sudut Euler ϕ, θ , dan ψ sebagai hasil kali dari tiga rotasi berturut-turut dalam bentuk

$$A = BCD \quad (\text{F.43})$$

Dimana

$$D = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}; \quad B = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (\text{F.44})$$

Jika matriks A mengalikan vector kolom \mathbf{x} , matriks D menyebabkan rotasi sebesar ϕ di sekitar sumbu z ; kemudian C menyebabkan rotasi sebesar θ terhadap sumbu x yang diputar, sehingga sumbu z yang diputar menjadi sumbu z' ; dan akhirnya B menyebabkan rotasi sebesar ψ terhadap sumbu z untuk membangun sumbu x' dan y' . Lihat Gambar 4-6 di Goldstein [60].

Saat koordinat \mathbf{x}' adalah terlepas dari waktu, turunan dari persamaan (F.42) dengan diberikan

$$\dot{\mathbf{x}} = \dot{A}^T \mathbf{x}' = \dot{A}^T A \mathbf{x} \quad (\text{F.45})$$

Saat $A^T A = E$ adalah satuan matriks yang turunan waktunya sama dengan nol, kita mempunyai

$$\dot{A}^T A = -A^T \dot{A} = -(\dot{A}^T A)^T \quad (\text{F.46})$$

Jadi $\dot{A}^T A$ adalah matriks antisimetris, kita bisa tulis dalam bentuk

$$\dot{A}^T A \equiv \boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} 0 & \omega_{xy} & \omega_{xz} \\ -\omega_{xy} & 0 & \omega_{yz} \\ -\omega_{xz} & -\omega_{yz} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{F.47})$$

Dimana ω_x, ω_y dan ω_z adalah komponen pseudovector $\boldsymbol{\omega}$. Dengan notasi ini, kami mencatat bahwa Persamaan. (F. 45) adalah representasi matriks dari $\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$. Selanjutnya,

$$v^2 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}}^T \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{x}^T A^T \dot{A}^T A \mathbf{x} = \mathbf{x}^T \boldsymbol{\omega}^T \boldsymbol{\omega} \mathbf{x}. \quad (\text{F.48})$$

Perkalian matriks dengan mudah menunjukkan hal itu $\boldsymbol{\omega}^T \boldsymbol{\omega}$ adalah matriks simetris dengan komponen

$$\boldsymbol{\omega}^T \boldsymbol{\omega}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \omega_\alpha \omega_\beta \quad (\text{F.49})$$

Dimana $\delta_{\alpha\beta}$ adalah delta Kronecker (elemen matriks unit). Memasukkan hasil ini di Persamaan. (F. 4 8) dengan x sekarang sesuai dengan titik ke-I benda kaku, dikalikan dengan massa m_i dan factor dari $\frac{1}{2}$ dan menjumlahkan semua titik tubuh, seseorang memperoleh energi kinetik

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \omega_{\mu} I_{\mu\nu} \omega_{\nu} \quad (\text{F.50})$$

yang setara dengan Persamaan. (F. 14). Persamaan serupa dapat diperoleh dalam hal koordinat prima dengan kembali kepersamaan (F.45) untuk memperoleh $v^2 = x'^T \omega'^T \omega' x'$, dimana matriks antisimetris

$$A\dot{A}^T \equiv \omega' = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_{z'} & \omega_{y'} \\ \omega_{z'} & 0 & -\omega_{x'} \\ -\omega_{y'} & \omega_{x'} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{F.51})$$

Disini, $\omega_{x'}$, $\omega_{y'}$ dan $\omega_{z'}$ adalah dianggap sebagai komponen vektor semu ω' . Kemudian dengan alasan yang sama seperti pada kasus yang tidak dirim,

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mu'v'} \omega_{\mu'} I_{\mu'v'} \omega_{v'} \quad (\text{F.52})$$

Dimana komponen momen inersia tensor $I_{\mu'v'}$ dievaluasi secara prima bingkai, yang berputar dengan benda kaku, dan karena itu tidak tergantung waktu. Jika sumbu dalam bingkai prima dipilih sebagai sumbu utama tubuh, lalu

$$T = \frac{1}{2} (I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2 + I_3 \omega_3^2) \quad (\text{F.53})$$

Sebagai persamaan (F.37)

Transformasi dari matriks ω ke matriks ω' adalah transformasi kesamaan karena

$$\omega' = A\dot{A}^T = A\dot{A}^T A A^T = A\omega A^T \quad (\text{F.54})$$

Dengan mengekspresikan matriks antisimetrik ω dan ω' dalam hal simbol Levi-Cavita $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ perhitungan yang agak panjang menunjukkan hal itu

$$\omega'_{\alpha} = \det A \sum_{\lambda} A_{\omega\lambda\omega\lambda} \quad (\text{F.55})$$

yang mendefinisikan transformasi vektor semu. Untuk matriks A diberikan oleh Persamaan. (F. 43), $\det A = 1$ jadi ω berubah sebagai vektor.

Itu tetap mengekspresikan komponen ω dan ω' dalam hal sudut Euler dan turunan waktunya. Ini dapat dilakukan secara langsung dengan menggunakan formulasi matriks yang baru saja dijelaskan. Jadi kita punya

$$\omega = \dot{A}^T A = (\dot{D}^T C^T B^T + D^T \dot{C}^T B^T + D^T C^T \dot{C}^T) B C D \quad (\text{F.56})$$

Dan

$$\omega' = A\dot{A}^T = B C D (\dot{D}^T C^T B^T + D^T \dot{C}^T B^T + D^T C^T \dot{C}^T) \quad (\text{F.57})$$

Setelah latihan dalam aljabar matriks, kami menyimpulkan $\theta \dot{\phi} \hat{\theta}$

$$\omega_x = \sin \theta \sin \phi \dot{\psi} + \cos \phi \dot{\theta}; \quad \omega_y = -\sin \theta \cos \phi \dot{\psi} + \sin \phi \dot{\theta}; \quad \omega_z = \cos \theta \dot{\phi} + \dot{\phi} \quad (\text{F.58})$$

Dan

$$\omega_{x'} = \sin \theta \sin \psi \dot{\phi} + \cos \psi \dot{\theta}; \quad \omega_{y'} = \sin \theta \sin \psi \dot{\phi} - \sin \psi \dot{\theta}; \quad \omega_{z'} = \cos \theta \dot{\phi} + \dot{\psi} \quad (\text{F.59})$$

Hasil di bagian saat ini digunakan di Bagian 20.7 untuk menghitung fungsi partisi klasik dari molekul poliatomik.

F.7 Variabel Kanonis

Untuk rotasi bebas, kita sekarang dalam posisi untuk menuliskan Hamiltonian dalam bentuk

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} (I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2 + I_3 \omega_3^2) \quad (\text{F.60})$$

Dimana $\omega_1 \equiv \omega_{x'}$, $\omega_2 \equiv \omega_{y'}$, $\omega_3 \equiv \omega_{z'}$ diberikan persamaan oleh (F.59) dengan x', y', z' dipahami sesuai dengan sumbu utama dalam kerangka acuan berputar. Momen kanonika p_ϕ , p_θ , p_ψ konjugasi ketiga sudut Euler ϕ, θ, ψ dapat ditemukan turunannya

$$p_\phi = \frac{\partial H}{\partial \dot{\phi}} = I_1 \omega_1 \sin \theta \sin \psi + I_2 \omega_2 \sin \theta \cos \psi + I_3 \omega_3 \cos \theta$$

$$= L_1 \sin \theta \sin \psi + L_2 \sin \theta \cos \psi + L_3 \cos \theta \quad (\text{F.61})$$

Disini, L_1, L_2, L_3 adalah momentum sudut utama, yang merupakan komponen vector L' diberikan oleh persamaan (F.28). Persamaannya,

$$p_\theta = \frac{\partial H}{\partial \dot{\theta}} = I_1 \omega_1 \cos \psi - I_2 \omega_2 = L_1 \cos \psi - L_2 \sin \psi \quad (\text{F.62})$$

Dan

$$p_\psi = \frac{\partial H}{\partial \dot{\psi}} = I_3 \omega_3 = L_3 \quad (\text{F.63})$$

Dalam istilah momen sudut utama, Hamiltonian dapat ditulis

$$\mathcal{H} = \frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2} + \frac{L_3^2}{2I_3} \quad (\text{F.64})$$

F.8 Tingkat Energi Kuantum untuk Molekul Diatomik

Tingkat energi kuantum yang terkait dengan Hamiltonian dalam bentuk Persamaan. (F. 64) agak sulit untuk dihitung karena momen sudut L_1 dan L_2 berhubungan dengan sebuah putaran sistem koordinat dan karena lenyapnya I_3 hanyalah perkiraan yang didasarkan pada asumsi bahwas etiap atom dapat dianggap sebagai partikel titik. Untuk lebih memahami masalah ini, kami memeriksa kasus yang lebih umum di mana energi kinetik diberikan oleh Persamaan. (F. 64) dengan $I_1 = I_2 \equiv I$ dan $I_3 \ll I$ tapi $I_3 \neq 0$ Ini adalah masalah atasan simetris dan ditangani oleh Landau dan Lifshitz [66, hal. 383]. Hamiltonian itu

$$\mathcal{H} = \frac{L_1^2 + L_2^2}{2I} + \frac{L_3^2}{2I_3} = \frac{L^2}{2I} + \frac{L_3^2}{2} \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I} \right), \quad (\text{F.65})$$

Dimana $L^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2$. Mereka melanjutkan untuk menunjukkan bahwa hubungan pergantian antara L_i sama dengan system koordinat tidak berputar kecuali untuk konjugasi kompleks, yang tidak berpengaruh pada nilai eigen energi. Jadi nilai eigen dari L^2 adalah $\hbar^2 j(j+1)$ dan L_3^2 adalah $\hbar^2 k^2$, dimana $k = -j, \dots, -1, 0, 1, \dots, j$. Oleh karena itu, nilai eigen energy adalah

$$\varepsilon_{jk} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I} \right) k^2 \quad (\text{F.66})$$

Karena $\pm k$ mengarah ke energi yang sama, semua level kecuali untuk $k = 0$ setidaknya mengalami degenerasi dua kali lipat. Tapi untuk $I_3 \approx 0$, semua level kecuali untuk $k = 0$ sangat besar! Faktanya, mereka begitu besar sehingga tidak tereksitasi pada suhu yang wajar sebelum molekul nya terdisosiasi. Jadi satu biasanya hanya mengabaikan level ini dan hanya berurusan dengan

$$\varepsilon_{j0} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad (\text{F.67})$$

yang merupakan hasil kutipan dalam teks, Persamaan. (18.82) dan (21.150). Apalagi dengan hanya $k = 0$, tingkat-tingkat ini tampaknya tidak merosot. Tapi di sini, system koordinat berputar ikut bermain. Ini memperkenalkan degenerasi $2j+1$ yang terkait dengan orientasi momenta sudut ini sehubungan dengan system koordinat tetap [66, catatan kaki di hal. 384]. Akhirnya, hal ini sesuai dengan hasil yang dikutip dalam teks dan sering kali terkait dengan analisis dua dimensi yang ketat.

G

TEORI PERTURBASI TERMODINAMIKA

Untuk sebagian besar masalah dalam mekanika statistik, solusi analitik yang tepat tidak mungkin diperoleh, jadi kami memerlukan metode untuk mendapatkan solusi perkiraan. Untungnya, ada banyak masalah yang menarik di mana Hamiltonian bisa diekspresikan dalam bentuk:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V, \{G.1\}$$

di mana solusi yang tepat dikenal untuk Hamiltonian \mathcal{H}_0 yang tidak terganggu dan di mana V adalah koreksi kecil, dalam arti yang akan dijelaskan di bawah ini. Dalam keadaan ini, adalah mungkin untuk mendapatkan solusi perkiraan dalam hal rata-rata pangkat V sehubungan dengan distribusi Boltzmann untuk Hamiltonian yang tidak terganggu.

Teknik ini disebut teori perturbasi termodinamika, yang merupakan campuran dari teori perturbasi dan rata-rata ansambel termodinamika. Dalam lampiran ini, kami membahas topik ini dalam konteks ansambel kanonik. Kami pertama-tama mengambil kasus klasik dan kemudian kasus kuantum, yang memerlukan pertimbangan yang sedikit berbeda. Kami mengikuti prosedur dari Landau dan Lifshitz [7, hal. 93]

G.1 Kasus Klasik

Kami menuliskan:

$$\mathcal{H}_{(p,q)} = \mathcal{H}_{0(p,q)} + V_{(p,q)}, \{G.2\}$$

dan mengekspresikan fungsi partisi kanonik klasik¹¹ dalam bentuk:

$$Z_C(\beta) = \int e^{-\beta H(p,q)} d\omega = \int e^{-\beta [H_0(p,q) + V(p,q)]} d\omega, \{G.3\}$$

dimana p dan q masing-masing adalah vektor berdimensi $3N$ dan $d\omega$ mewakili elemen volume dalam ruang fase berdimensi $6N$ ini. Kami kemudian memperluas eksponensial kedua dalam pangkat dari urutan kedua untuk mendapatkan:

$$Z_C(\beta) = \int e^{-\beta H_0(p,q)} \left[1 - \beta V_{(p,q)} + \frac{(\beta V_{(p,q)})^2}{2} \right] d\omega, \{G.4\}$$

Kami mendefinisikan proses rata-rata dari setiap kuantitas $B_{(p,q)}$ sehubungan dengan distribusi yang tidak terganggu sebagai berikut:

$$(B)_0 = \frac{\int e^{-\beta H_0(p,q)} B_{(p,q)} d\omega}{\int e^{-\beta H_0(p,q)} d\omega}, \{G.5\}$$

Kemudian Persamaan {G.4} mengambil formulasi:

$$Z_C(\beta) = Z_0(\beta) \left[1 - \beta V_0 + \left(\frac{1}{2} \right) \beta^2 (V^2)_0 \right], \{G.6\}$$

dimana fungsi partisi tidak terganggu:

$$Z_0(\beta) = \int e^{-\beta H_0(p,q)} d\omega, \{G.7\}$$

¹¹Untuk menyetujui mekanika kuantum, kita perlu membagi Z_C dengan h^{3N} untuk partikel N atau dengan $h^{3N} N!$ untuk partikel identik yang tidak dapat dibedakan, seperti dalam kasus gas ideal encer. Di sini kami menghilangkan faktor-faktor tersebut untuk kesederhanaan.

Kita sekarang menggunakan rumus untuk energi bebas Helmholtz $F = -K_B T \ln Z_c$ untuk mendapatkan lagi ke urutan kedua di V,

$$F = F_0 - K_B T \ln \left[1 - \beta (V)_0 + \left(\frac{1}{2} \right) \beta^2 (V^2)_0 \right] = F_0 + (V)_0 - \left(\frac{1}{2} \right) \beta (V^2)_0 + \left(\frac{1}{2} \right) \beta^2 (V)_0^2, \{G.8\}$$

di mana $F_0 = -K_B T \ln Z_0$ adalah energi bebas Helmholtz yang tidak terganggu. Hasil ini bisa ditulis dalam bentuk:

$$F = F_0 + (V)_0 - \frac{((V - (V)_0)^2)_0}{2K_B T}, \{G.9\}$$

Persamaan {G.9} menunjukkan bahwa energi bebas pertama-tama diubah oleh nilai rata-rata V dan kemudian dikurangi suku orde dua yang sebanding dengan varian V. Baik mean maupun varian sebanding dengan N, sehingga syarat untuk validitas ekspansi adalah bahwa V per partikel lebih kecil dibandingkan $K_B T$.

G.2 Kasus Kuantum

Menurut teori gangguan orde kedua, nilai eigen dari Hamiltonian dalam Persamaan {G.1}

$$E_n = E_n^0 + V_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0}, \{G.10\}$$

dimana n adalah himpunan bilangan kuantum yang memberi label status tidak terganggu dari sistem, E_n^0 adalah energi tidak terganggu dan $V_{nm} = (n|V|m)$ adalah elemen matriks V sehubungan dengan status tidak terganggu. Kami memperluas fungsi partisi

$$Z(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\beta E_n^0} \left[1 - \beta V_{nn} - \beta \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} + \left(\frac{1}{2} \right) \beta^2 V_{nn}^2 \right], \{G.11\}$$

Orde kedua V dan menentukan proses rata-rata kuantum

$$(T_n)_0 = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n^0 T_B}}{\sum_n e^{-\beta E_n^0}}, \{G.12\}$$

Kemudian fungsi partisi menjadi

$$Z(\beta) = Z_0(\beta) \left[1 - \beta (V_{nn})_0 - \beta \left(\sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} + \left(\frac{1}{2} \right) \beta^2 V_{nn}^2 \right) \right], \{G.13\}$$

Dimana

$$Z_0(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n^0}, \{G.14\}$$

Energi bebas Helmholtz kemudian menjadi

$$F = F_0 + (V_{nn})_0 + \left(\sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} \right)_0 - \left(\frac{1}{2} \right) \beta (V_{nn}^2)_0 + \left(\frac{1}{2} \right) \beta (V_{nn})_0^2, \{G.15\}$$

Dimana $F_0 = -K_B T \ln Z_0$, hasil terakhir ini dapat ditulis dalam formulasi

$$F = F_0 + (V_{nn})_0 + \left(\sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} \right)_0 - \frac{((V_{nn} - (V_{nn})_0)^2)_0}{2K_B T}, \{G.16\}$$

Yang mana memiliki istilah tambahan dibandingkan dengan persamaan klasiknya (G.9). Istilah tambahan ini dapat ditulis dalam formulasi¹²

¹²Dalam membuat identifikasi ini, perhatikan bahwa $\sum_n \sum_{m \neq n} A_{mn} = \sum_m \sum_{n \neq m} A_{nm}$ = jumlah semua elemen offdiagonal dari matriks A.

$$\begin{aligned} \left(\sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} \right)_0 &= \frac{1}{Z_0} \sum_n \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} e^{-\beta E_n^0} = \frac{1}{Z_0} \sum_n \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_m^0 - E_n^0} e^{-\beta E_m^0} \\ &= -\frac{1}{2Z_0} \sum_n \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} (e^{-\beta E_m^0} - e^{-\beta E_n^0}), \quad \{G.17\} \end{aligned}$$

Karena $(e^{-\beta E_m^0} - e^{-\beta E_n^0})$, dan $E_n^0 - E_m^0$ memiliki tanda yang sama, suku tambahan ini adalah negatif, kedua suku urutan kedua dalam Persamaan {G.16} negatif.

Jika pemisahan energi yang tidak terganggu $E_n^0 - E_m^0$ kebetulan lebih kecil dibandingkan $K_B T$, kita dapat lebih menyederhanakan Persamaan {G.17} dengan memperluas eksponensial. Dalam hal itu

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_n \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} (e^{-\beta E_m^0} - e^{-\beta E_n^0}) &= -\frac{1}{2} \sum_n \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^0 - E_m^0} e^{-\beta E_n^0} (e^{-\beta(E_n^0 - E_m^0)} - 1) \\ &\approx -\frac{1}{2kT} \sum_n \sum_{m \neq n} |V_{nm}|^2 e^{-\beta E_n^0}, \quad \{G.18\} \end{aligned}$$

Kemudian persamaan {G.16} menjadi

$$F = F_0 + (V_{nn})_0 - \frac{1}{2kT} \left[\left(\sum_{m \neq n} |V_{nm}|^2 + (V_{nn} - (V_{nn})_0)^2 \right)_0 \right], \quad \{G.19\}$$

Istilah dalam tanda kurung di Persamaan. (G.19) dapat ditulis

$$\frac{1}{Z_0} \sum_n e^{-\beta E_n^0} \left[\sum_{m \neq n} |V_{nm}|^2 + V_{nn}^2 - (V_{nn})_0^2 \right], \quad \{G.20\}$$

Tetapi karena V adalah Hermitian, aturan perkalian matriks mengarah ke

$$\sum_{m \neq n} |V_{nm}|^2 + V_{nn}^2 = \sum_{m \neq n} V_{nm} V_{nm}^* + V_{nn}^2 = \sum_{m \neq n} V_{nm} V_{mn} + V_{nn}^2 = \sum_m V_{nm} V_{mn} = (V^2)_{nn}, \quad \{G.21\}$$

Jadi Persamaan {G.20} tereduksi menjadi

$$\frac{1}{Z_0} \sum_n e^{-\beta E_n^0} [(V^2)_{nn} - (V_{nn})_0^2] = ((V^2)_{nn})_0 - (V_{nn})_0^2, \quad \{G.22\}$$

dan Persamaan {G.16} mengambil bentuk

$$F = F_0 + (V_{nn})_0 - \frac{((V - (V_{nn})_0)_{nn})_0}{2K_B T}, \quad \{G.23\}$$

yang mirip dengan Persamaan {G.9} untuk kasus klasik

Akhirnya, kami berkomentar bahwa Persamaan {G.23} dapat diekspresikan dalam bentuk invarian dengan menggunakan properti jejak. Fungsi partisi tidak terganggu adalah

$$Z_0(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n^0} = \text{tr } e^{-\beta \mathcal{H}_0}, \quad \{G.24\}$$

Selanjutnya, kami dapat memperkenalkan operator kepadatan tidak terganggu

$$\hat{\rho}^0 = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_0}}{\text{tr } e^{-\beta \mathcal{H}_0}}, \quad \{G.25\}$$

Kemudian proses rata-rata diekspresikan oleh Persamaan. (G.12) dapat ditulis dalam formulasi

$$(\mathcal{O})_0 = \text{tr}(\hat{\rho}^0 \mathcal{O}), \quad \{G.26\}$$

untuk semua operator \mathcal{O} . Jadi

$$F = F_0 + \text{tr}(\hat{\rho}^0 V) - \frac{\text{tr}\{\hat{\rho}^0 [V - \text{tr}(\hat{\rho}^0 V)]^2\}}{2K_B T}, \quad \{G.27\}$$

Dalam bentuk perkiraan Persamaan. (G.16) lebih jelas terlihat bahwa koreksi orde dua ke F adalah negatif, seperti dalam kasus klasik.

H

HUBUNGAN MATEMATIKA YANG DIPILIH

Dalam lampiran ini kami mengembangkan dan meringkas hubungan matematis terpilih yang digunakan dalam teks. Kami berkonsentrasi pada kesederhanaan presentasi dan merujuk pembaca ke literatur matematika untuk bukti yang ketat. Kami pertama kali mendefinisikan bilangan Bernoulli dan polinomial Bernoulli untuk mengklarifikasi konvensi yang digunakan dalam literatur. Kemudian kita nyatakan rumus penjumlahan Euler-Maclaurin secara umum, mengkhususkan untuk mendekati jumlah tak terhingga dengan integral, dan memberikan contoh penggunaannya dalam menghitung fungsi partisi.

H.1 Bilangan Bernoulli dan Polinomial

Bilangan Bernoulli sering muncul sebagai koefisien dalam representasi integral deret asimptotik dan juga dalam rumus suku koreksi yang digunakan untuk memperkirakan jumlah tak hingga dengan integral. Sayangnya ada definisi alternatif dan konvensi yang digunakan untuk mendefinisikan Bilangan Bernoulli dan Polinomial Bernoulli terkait.

H.1.1 Bilangan Bernoulli

Sekumpulan bilangan tak hingga yang dikenal sebagai bilangan Bernoulli Dari $= 1, 2, \dots$ dapat didefinisikan sebagai koefisien muai dalam deret untuk $|z| < 2\pi$ dari fungsi genap [92, hal. 125]

$$\begin{aligned} \frac{z}{2} \cot \frac{z}{2} &= 1 - B_1 \frac{z^2}{2!} - B_2 \frac{z^4}{4!} - B_3 \frac{z^6}{6!} - \dots \\ &= 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \frac{z^{2n}}{(2n)!}, \quad \{H.1\} \end{aligned}$$

Dengan mengatur $z = t/i$, maka mudah dilihat untuk $|t| < 2\pi$ itu

$$\frac{t}{e^t - 1} = -\frac{t}{2} + \frac{t}{2i} \cot \frac{t}{2i} = 1 - \frac{t}{2} + B_1 \frac{t^2}{2!} - B_2 \frac{t^4}{4!} - B_3 \frac{t^6}{6!} - \dots = 1 - \frac{t}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} B_n \frac{t^{2n}}{(2n)!}, \quad \{H.2\}$$

dimana pergantian tanda dihasilkan dari $i^2 = -1$. Meskipun tidak jelas dari ekspansi rangkaian ini, ternyata semua B_n adalah bilangan positif yang dapat ditentukan oleh representasi integral [92, hal. 126]

$$B_n = 4n \int_0^{\infty} \frac{t^{2n-1}}{e^{2\pi t} - 1} dt = \frac{2n}{\pi^{2n} (2^{2n} - 1)} \int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1}}{\sinh x} dx > 0, \quad \{H.3\}$$

Kami menggunakan B_n positif dalam buku ini, misalnya, $B_1 = 1/6$, $B_2 = 1/30$, $B_3 = 1/42$, $B_4 = 1/30$, $B_5 = 5/66$, $B_6 = 691/2730$, $B_7 = 7/6$, dll., Dimana kami mencatat bahwa urutannya tidak monoton.

Satu set alternatif bilangan \tilde{B}_n , juga disebut bilangan Bernoulli, dapat didefinisikan oleh [98, hal. 804]

$$\frac{t}{e^t - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{B}_n \frac{t^n}{n!}, \quad \{H.4\}$$

Dalam hal ini $\tilde{B}_0 = 1$, $\tilde{B}_1 = -\frac{1}{2}$, $\tilde{B}_{2p+1} = 0$, dan $\tilde{B}_{2p} = (-1)^{p+1} B_p$ untuk $p \geq 1$. Ketentuan lain adalah $B_n^* = (-1)^{n+1} B_n$.

1.1. Polinomial Bernoulli

Polinomial Bernoulli $\phi_n(z)$ untuk $n \geq 1$ dapat di definisikan oleh [92]

$$\frac{t(e^{zt}-1)}{e^t-1}=\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(z)\frac{t^n}{(n)!};|t|<2\pi,\{H.5\}$$

Terbukti $\phi_n(0)=0$ untuk semua $n\geq1$, $\phi_n(1)=0$ untuk $n>1$, tetapi $\phi_1(1)=1$. Dari persamaan pendefinisian seseorang dapat menetapkan persamaan perbedaan

$$\phi_n(z+1)-\phi_n(z)=nz^{n-1};\;n\geq1,\{H.6\}$$

Polinomial Bernoulli alternatif $B_n(z)$ untuk $n\geq0$ dapat ditentukan dengan [98]

$$\frac{te^{zt}}{e^t-1}=\sum_{n=1}^{\infty}\phi_n(z)\frac{t^n}{(n)!};|t|<2\pi,\{H.7\}$$

Dalam kasus ini $B_0(z)=1$ dan polinomial yang tersisa dapat diperlihatkan memenuhi $\phi_n(z)=B_n(z)-\tilde{B}_n, n\geq1$, jadi tidak ada perbedaan antara polinomial ini untuk ganjil $n>1$.

H.2 Rumus Jumlah Euler-Maclaurin

Seperti yang ditunjukkan oleh Whittaker dan Watson [92, hal. 128] bentuk yang sangat umum dari rumus penjumlahan Euler-Maclaurin dapat diperoleh dengan menggunakan polinomial Bernoulli dan rumus Darboux. Rumus jumlah itu yaitu

$$\begin{aligned} f(z)-f(a) &= \frac{1}{2}(z-a)[f'(z)+f'(a)]+\sum_{k=1}^{p-1}(-1)^k(z-a)^{2k}\frac{B_k}{(2k)!}[f^{2k}(z)-f^{2k}(a)] \\ &+ \frac{(z-a)^{2p+1}}{(2p)!}\int_0^1\phi_{2p}(t)f^{(2p+1)}(a+t(z-a)),\{H.8\} \end{aligned}$$

di mana $f(z)$ adalah analitik pada garis dari a ke z , $f'(z)=df/dz$ dan $f^{(2k)}(z)=d^{(2k)}f/dz^{2k}$ menunjukkan turunan yang lebih tinggi dari orde genap. Suku terakhir adalah sisa dari jumlah hingga dan melibatkan integral atas polinomial Bernoulli. Mengikuti prosedurnya, kita mengganti $F(z)=f'(z)$ dan $w=z-a$ menjadi Persamaan. (H.8) untuk mendapatkan

$$\begin{aligned} \int_a^{a+w}F(x)dx &= \frac{1}{2}w[F(a+w)+F(a)] \\ &+ \sum_{k=1}^{p-1}(-1)^kw^{2k}\frac{B_k}{(2k)!}[F^{(2k-1)}(a+w)-F^{(2k-1)}(a)] \\ &+ \frac{w^{2p+1}}{(2p)!}\int_0^1\phi_{2p}(t)f^{(2p)}(a+tw),\{H.9\} \end{aligned}$$

Kemudian dengan membiarkan a mengambil nilai $a+w, a+2w, \dots, a+(r-1)w$ penjumlahan, kita memperoleh

$$\begin{aligned} \int_a^{a+rw}f(x)dx &= w\left[\frac{1}{2}F(a+rw)+F(a+(r-1)w)+\dots+F(a+w)+\frac{1}{2}F(a)\right] \\ &+ \sum_{k=1}^{p-1}(-1)^kw^{2k}\frac{B_k}{(2k)!}[F^{(2k-1)}(a+rw)-F^{(2k-1)}(a)] \\ &+ \frac{w^{2p+1}}{(2p)!}\int_0^1\phi_{2p}(t)\sum_{s=0}^{r-1}f^{(2p)}(a+sw+tw),\{H.10\} \end{aligned}$$

Persamaan (H.10) dapat digunakan untuk memperkirakan integral dengan penjumlahan atau sebaliknya. Kondisi yang tidak cocok, suku sisa pada baris terakhir lenyap $asp\rightarrow\infty$ dan suku tengah menjadi jumlah tak terhingga:

$$\int_a^{a+rw} f(x)dx = w \sum_{\ell=0}^r F(a + \ell w) - \frac{w}{2} [F(a + rw) + F(a)] + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k w^{2k} \frac{B_k}{(2k)!} [F^{(2k-1)}(a + rw) - F^{(2k-1)}(a)], \{H.11\}$$

Jika $a + rw = b$, kita melihat bahwa w diperoleh dengan membagi interval $b - a$ menjadi r bagian yang sama. Untuk evaluasi penjumlahan, kasus khusus yang penting terjadi ketika a dan b adalah bilangan bulat dan $w = 1$ yang menghasilkan

$$\sum_{\ell=0}^b F(\ell) = \int_0^{\infty} F(x)dx + \frac{1}{2} [F(a) + F(b)] + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{B_k}{(2K)!} [F^{(2k-1)}(a) - F^{(2k-1)}(b)], \{H.12\}$$

Untuk kasus yang sering terjadi $a = 0$ dan $b = \infty$ ketika F dan turunannya menghilang pada tak terhingga, kita memperoleh

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} F(\ell) = \int_0^{\infty} F(x)dx + \frac{1}{2} [F(0)] + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{B_k}{(2k)!} F^{(2k-1)}(0), \{H.13\}$$

Rumus ini hanya dibenarkan jika integral dan kedua deret bertemu. Alternatifnya, ini mungkin memberikan hasil asimtotik di beberapa parameter di mana F bergantung

1.1. Evaluasi Perkiraan Jumlah Tak Terbatas

Dalam mekanika statistik, terutama dalam menghitung fungsi partisi, kita sering kali perlu mengevaluasi jumlah dari bentuk $\sum_{n=0}^{\infty} f(n)$, di mana $f(n)$ adalah beberapa fungsi dari bilangan bulat n . Kadang-kadang penjumlahan ini dapat dilakukan dengan tepat, misalnya untuk deret geometris, tetapi dalam banyak kasus penjumlahan tidak dapat dilakukan dan metode aproksimasi diperlukan. Kami mendemonstrasikan bagaimana rumus jumlah Euler-Maclaurin dalam bentuk yang diberikan oleh Persamaan. (H.13) dapat digunakan untuk tujuan ini. Dengan perubahan notasi $F \rightarrow f$ menjadi eksplisit

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(n) &= \int_0^{\infty} f(n)dn + \frac{1}{2} f(0) + \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{B_j}{(2j)!} f^{(2j-1)}(0) \\ &= \int_0^{\infty} f(n)dn + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(0) + \dots, \{H.14\} \end{aligned}$$

Seperti disebutkan di atas, perluasan ini hanya dibenarkan jika deretnya konvergen. Jika tidak, mungkin akan memberikan perkiraan asimtotik

CONTOH MASALAH H.1

Evaluasi kira-kira fungsi partisi untuk rotator kaku (lihat Persamaan (18.83))

$$z = \sum_{j=0}^{\infty} (2j + 1) \exp [-j(j + 1)x], \{H.15\}$$

dimana $x = \epsilon_0 / k_B T$, koreksi urutan $(\epsilon_0 / k_B T)^2$ pada temperatur tinggi. Kemudian hitung kapasitas panas yang sesuai.

SOLUSI H.1. Suku orde terendah diberikan oleh integral dan hanya $\frac{1}{x} = k_B T / \epsilon_0$ (lihat Persamaan. (18.85)). Kami menghitung $f(0) = 1; f'(0) = 2 - x, f'''(0) = -12 + 12x^2 + 0(x)^3, f^{(5)}(0) = 120x^2 + 0(x^3), f^{(7)}(0) = 0(x^3)$ Jadi

$$z = \frac{1}{x} + \frac{1}{3} + \frac{x}{15} + \frac{4x^2}{315} + 0(x^3), \{H.16\}$$

$$\ln z = \ln \left[\frac{1}{x} \left(1 + \frac{x}{3} + \frac{x^2}{15} + \frac{4x^3}{315} + 0(x^4) \right) \right] = -\ln x + \frac{x}{3} + \frac{x^2}{90} + \frac{8x^3}{2835} + 0(x^4), \{H.17\}$$

Kemudian,

$$c = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right) = k_B x^2 \frac{\partial^2 \ln z}{\partial x^2} = k_B \left(1 + \frac{x^2}{45} + \frac{16^3}{945} + 0(x^4) \right), \{H.18\}$$

yang menunjukkan dengan jelas bahwa c asimtot k_B dari nilai yang lebih besar sebagai $T \rightarrow \infty$, seperti terbukti dari gambar 18-12. Meskipun trennya jelas, akurasi buruk kecuali x sangat kecil, jadi seri tampaknya asimtotik dalam $\epsilon_0 / k_B T$ sebagai $T \rightarrow \infty$. Tidak ada harapan untuk mewakili c dekat $T = 0$ di mana suku utamanya adalah $c = x^2 e^{-2x}$ sebagai $x \rightarrow \infty$.

Dalam beberapa aplikasi fungsi $f(n) = g(n + \alpha)$, dimana $0 \leq \alpha < 1$, dengan $\alpha = 1/2$ dari kepentingan khusus. Dalam hal ini, Persamaan. (H.14) menjadi

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} g(n + \alpha) &= \int_0^{\infty} g(n + \alpha) dn + \frac{1}{2} g \\ &+ \sum_{j=1}^{\infty} \frac{B_j}{(2j)!} g^{(2j-1)}(\alpha) \\ &= \int_0^{\infty} g(n + \alpha) dn + \frac{1}{2} g(\alpha) - \frac{1}{12} g'(\alpha) + \frac{1}{720} g'''(\alpha) - \frac{1}{30240} g^{(5)}(\alpha) + \dots, \{H.19\} \end{aligned}$$

Dengan substitusi $x = n + \alpha$, suku integral dapat ditulis

$$\int_0^{\infty} g(n + \alpha) dn = \int_0^{\infty} g(x) dx = \int_0^{\infty} g(x) dx - \int_0^{\alpha} g(x) dx, \{H.20\}$$

Dalam integral terakhir, kita memperluas $g(x)$ dalam sebuah seri tentang $x = 0$ dan mengintegrasikan suku demi suku untuk memperoleh

$$\int_0^{\alpha} g(x) dx = \int_0^{\alpha} \sum_{r=0}^{\infty} g^{(r)}(0) \frac{x^r}{r!} = \sum_{r=0}^{\infty} g^{(r)}(0) \frac{\alpha^{r+1}}{(r+1)!}, \{H.21\}$$

Kami juga memperluas istilah lain, $g^{(j)}(\alpha)$, dalam Persamaan. (H.19) tentang $\alpha = 0$ dan menggabungkan hasil untuk mendapatkan

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} g(n + \alpha) &= \int_0^{\infty} g(x) dx + \left(\frac{1}{2} - \alpha \right) g(0) + \left(-\frac{1}{12} + \frac{\alpha}{2} - \frac{\alpha^2}{2} \right) g'(0) + \left(-\frac{\alpha}{12} + \frac{\alpha^2}{4} - \frac{\alpha^3}{6} \right) g''(0) \\ &+ \left(\frac{1}{720} - \frac{\alpha^2}{24} + \frac{\alpha^3}{12} - \frac{\alpha^4}{24} \right) g'''(0) + \dots, \{H.22\} \end{aligned}$$

Dalam kasus khusus $\alpha = 1/2$, koefisien dari $g(0)$ dan $g'''(0)$ menghilang dan kita mendapatkan

$$\sum_{n=0}^{\infty} g\left(n + \frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} g(x) dx + \frac{1}{24} g'(0) - \frac{7}{5760} g'''(0) + \dots, \{H.23\}$$

CONTOH KASUS H.2. Gunakan Persamaan. (8.12) untuk mengevaluasi kira-kira

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-y \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{e^{-y/2}}{1 - e^{-y}}, \{H.24\}$$

untuk $y \ll 1$ dan bandingkan dengan hasil eksak (ruas kanan) yang diperoleh dengan menjumlahkan deret geometris.

SOLUSI 2.1. Istilah utamanya adalah

$$\int_0^{\infty} e^{-yx} dx = \frac{1}{y}, \{H.25\}$$

$g''(0) = -y$ and $g'''(0) = -y^3$ Jadi

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-y \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{1}{y} - \frac{y}{24} + \frac{7y^3}{5760} + \dots, \{H.26\}$$

Memperluas hasil yang tepat menjadi

$$\frac{e^{-y/2}}{1 - e^{-y}} = \frac{1}{y} - \frac{y}{24} + \frac{7y^3}{5760} - \frac{31y^5}{967680} + 0(y^7), \{H.27\}$$

I

Creation and Annihilation Operators

Dalam lampiran ini kita mendapatkan beberapa properti dari operator penciptaan dan pemusnahan a dan a^\dagger yang berguna dalam mekanika kuantum dan mekanika statistik. Mereka juga digunakan untuk mengekspresikan operator bidang terkuantisasi dalam hal ekspansi. Kami pertama kali memotivasi operator digunakan untuk memperlakukan boson dengan menarik perlakuan kuantum yang sederhana osilator harmonik dengan cara yang lugas. Kemudian, setelah menetapkan pergantian hubungan untuk a dan a^\dagger , kita turunkan dengan operasi aljabar murni sifat-sifatnya sebagaimana adanya bertindak atas vektor di ruang Hilbert. Kami kemudian menghubungkan kembali ke osilator harmonik kuantum dan mendapatkan beberapa ekspresi berguna untuk operator koordinat dan momentum, x dan p .

I.1 Harmonic Oscillator

Kami mempertimbangkan osilator harmonik satu dimensi sederhana dengan massa m dan frekuensi ω dijelaskan oleh Hamiltonian.

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2,$$

dengan p dan x adalah operator yang memenuhi hubungan pergantian terkenal

$$[p, x] \equiv (px - xp) = -i\hbar.$$

tentu saja $p = p^\dagger$ dan $x = x^\dagger$ adalah Hermitian, di mana superskrip \dagger menunjukkan Hermitian konjugasi. Kami memperkenalkan operator kreasi tanpa dimensi

$$a = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2} \left(x + \frac{i}{m\omega}p\right)$$

dan konjugatnya Hermitian

$$a^\dagger = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2} \left(x - \frac{i}{m\omega}p\right)$$

yang akan memainkan peran sebagai operator pemusnahan. Lalu komutator

$$[a, a^\dagger] = \frac{i}{m\omega} \frac{m\omega}{2\hbar} ([p, x] - [x, p]) = 1$$

dan tentu saja $[a, a] = 0$ dan $[a^\dagger, a^\dagger] = 0$. Kemudian sedikit aljabar menunjukkan bahwa

$$\hbar\omega aa^\dagger = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 + \hbar\omega$$

Dan

$$\hbar\omega a^\dagger a = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 - \hbar\omega,$$

yang bisa ditambahkan untuk menyimpulkan

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega(aa^\dagger + a^\dagger a) = \hbar\omega\left(aa^\dagger - \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right).$$

Seperti yang akan ditunjukkan di bawah ini, nilai eigen dari $a^\dagger a$ adalah bilangan bulat $n = 0, 1, 2, 3$, dan Nilai eigen dari aa^\dagger juga merupakan bilangan bulat $q = 1, 2, 3, \dots$, dimulai dari satu, bukan nol.

ItuNilai eigen dari H oleh karena itu adalah $h^{\circ} (n + 1/2)$ seperti yang diketahui. Perhatikan bahwa hasil ini didasarkanpada properti aljabar murni dari operator dan tidak memerlukan diskusi apa pun tentang fungsi gelombang Schrödinger.

I.2. Boson Operators

Kita lanjutkan untuk mencari nilai eigen dari operator Hermitian aa^{\dagger} dan $a^{\dagger}a$. Daripersamaan komutator. (I.5), kita melihat bahwa $aa^{\dagger} = a^{\dagger}a + 1$, jadi perkalian dari kiri dankemudian dari kanan oleh $a^{\dagger}a$ menunjukkan bahwa operator $a^{\dagger}a$ dan aa^{\dagger} bolak-balik dan bisacara bersamaan diagonal. Selanjutnya, jika $|\psi\rangle$ adalah vektor eigen dari $a^{\dagger}a$ dengan nilai eigen λ , kami punya.

$$a^{\dagger}a|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle,$$

dimana λ adalah bilangan real. Tapi kemudian

$$aa^{\dagger}|\psi\rangle = (a^{\dagger}a + 1)|\psi\rangle = (\lambda + 1)|\psi\rangle,$$

jadi $|\psi\rangle$ juga merupakan vektor eigen dari aa^{\dagger} dengan nilai eigen $\tilde{\lambda} = \lambda + 1$.

Sangat mudah untuk melihat bahwa λ tidak pernah bisa negatif. Misalkan $a|\psi\rangle = |\phi\rangle$ sehingga $\phi = a|\psi\rangle$. Kemudian

$$\langle\phi|\phi\rangle = \langle\psi|a^{\dagger}a|\psi\rangle = \langle\psi|\lambda|\psi\rangle = \lambda\langle\psi|\psi\rangle.$$

Oleh karena itu kami menyimpulkan

$$\lambda = \frac{\langle\phi|\phi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq 0$$

dengan $\lambda = 0$ hanya mungkin jika $a|\psi\rangle \equiv 0$. Dengan demikian, nilai eigen dari aa^{\dagger} akan memenuhi $\tilde{\lambda} = \lambda + 1 \geq 1$.

Selanjutnya, kami menerapkan operator $a^{\dagger}a$ ke $a|\psi\rangle$ untuk mendapatkan

$$(a^{\dagger}a)a|\psi\rangle = (aa^{\dagger} - 1)a|\psi\rangle = (a(a^{\dagger}a) - a)|\psi\rangle = a(\lambda - 1)|\psi\rangle = (\lambda - 1)a|\psi\rangle.$$

Dari sini kita menyimpulkan bahwa $a|\psi\rangle$ adalah eigenstate dari $a^{\dagger}a$ dengan nilai eigen $\lambda - 1$. Selanjutnyadengan penerapan lanjutan a, kami menyimpulkan bahwa $a^m|\psi\rangle$ adalah status eigendari $a^{\dagger}a$ dengan nilai eigen $\lambda - m$. Jika λ bukan bilangan bulat, kita dapat memilih m agar cukup besar untuk menghasilkan negatifeigenvalue $a^{\dagger}a$, yang tidak mungkin. Oleh karena itu, λ harus berupa bilangan bulat, katakanlah $\lambda = n$, di manakusus n aplikasi a akan memberi

$$(a^{\dagger}a)a^n|\psi\rangle = (\lambda - n)a^n|\psi\rangle = (n - n)a^n|\psi\rangle = 0.$$

I. 3. Fermion Operators

Pada bagian ini, kami secara resmi memperkenalkan operator yang akan kami sebut sebagai operator fermion. Kitaakan tetap menandainya dengan a dan, seperti biasa, meskipun ada kemungkinan kebingungan dengan a dana a^{\dagger} untuk boson. Operator ini mematuhi hubungan tersebut

$$\{a,a^{\dagger}\} = 1; \quad \{a,a\} = 0; \quad \{a^{\dagger},a^{\dagger}\} = 0,$$

dengan antikomutator $\{A,B\} = AB + BA$. Dua anggota kedua Persamaan. (I.28) sebenarnyamemerlukan

$$aa = -aa \equiv 0; \quad a^{\dagger}a^{\dagger} = -a^{\dagger}a^{\dagger} \equiv 0.$$

Pertama, kita datang dari Persamaan. (I.29) bahwa $a^{\dagger}aaa^{\dagger} = 0$ dan $aa^{\dagger}a^{\dagger}a = 0$, jadi operator $a^{\dagger}a$ dan aa^{\dagger} bolak-balik dan memiliki kumpulan vektor eigen yang sama. Misalkan $|\psi\rangle$ adalah vektor eigen dari $a^{\dagger}a$ denganeigenvalue λ sehingga

$$a^{\dagger}a|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle.$$

Menerapkan $a^\dagger a$ lagi dan menggunakan relasi anticommutation yang kami peroleh

$$\lambda^2|\psi\rangle=a^\dagger aa^\dagger a|\psi\rangle=(1-aa^\dagger)a^\dagger a|\psi\rangle=a^\dagger a|\psi\rangle=\lambda|\psi\rangle.$$

Oleh karena itu, $\lambda^2=\lambda$ jadi satu-satunya nilai eigen yang mungkin dari $a^\dagger a$ adalah $\lambda=0$ dan $\lambda=1$. Diartikan sebagaivektor eigen yang sesuai dengan $|0\rangle$ dan $|1\rangle$, masing-masing. Demikian pula, jika $|\tilde{\psi}\rangle$ adalah vektor eigen dari aa^\dagger dengan nilai eigen $\tilde{\lambda}$, kita punya

$$\tilde{\lambda}^2|\tilde{\psi}\rangle=aa^\dagger aa^\dagger |\tilde{\psi}\rangle=(1-a^\dagger a)aa^\dagger |\tilde{\psi}\rangle=aa^\dagger |\tilde{\psi}\rangle=\tilde{\lambda}|\tilde{\psi}\rangle,$$

jadi $\tilde{\lambda}^2=\tilde{\lambda}$ dan $\tilde{\lambda}=0,1$ adalah satu-satunya nilai eigen yang mungkin dari aa^\dagger .

Selanjutnya, kita menerapkan aa^\dagger ke vektor eigen $|\psi\rangle$ dari $a^\dagger a$ untuk mendapatkan

$$aa^\dagger |\psi\rangle=(1-a^\dagger a)|\psi\rangle=(1-\lambda)|\psi\rangle.$$

Karena itu mengikuti itu

$$\begin{aligned} a^\dagger a|0\rangle&=0|0\rangle & a^\dagger a|1\rangle&=1|1\rangle, \\ aa^\dagger |0\rangle&=1|0\rangle & aa^\dagger |1\rangle&=0|1\rangle. \end{aligned}$$

Oleh karena itu, jika dianggap sebagai operator bilangan, maka aa^\dagger berperilaku seperti antinumberoperator.

Sekarang kita menerapkan $a^\dagger a$ ke keadaan $a^\dagger |0\rangle$ untuk mendapatkan

$$(a^\dagger a)a^\dagger |0\rangle=(1-aa^\dagger)a^\dagger |0\rangle=a^\dagger |0\rangle,$$

dari situ kita menyimpulkan bahwa $a^\dagger |0\rangle=|1\rangle$, tapi tentu saja $a^\dagger |1\rangle=a^\dagger a^\dagger |0\rangle\equiv 0$. Kemudian kita menerapkan

aa^\dagger ke negara bagian $a|1\rangle$ untuk mendapatkan

$$(aa^\dagger)a|1\rangle=(1-a^\dagger a)a|1\rangle=a|1\rangle,$$

dan gunakan anggota kiri Persamaan. menyimpulkan bahwa $a|1\rangle=|0\rangle$. Kemudian kita melihat bahwa $a|0\rangle=a^2|1\rangle\equiv 0$.Meringkas, untuk fermion hanya ada dua keadaan, $|0\rangle$ dan $|1\rangle$, jadi $a^\dagger |0\rangle=|1\rangle$ dan $a^\dagger |1\rangle\equiv 0$ sedangkan $a|1\rangle=|0\rangle$ dan $a|0\rangle\equiv 0$.

I. 4. Boson and Fermion Number Operators

Setelah sekarang menetapkan secara rinci nilai eigen dan vektor eigen yang diperbolehkan dari $a^\dagger a$ dan aa^\dagger untuk boson dan fermion, kami memfokuskan perhatian pada operator bilangan

$$\hat{N}=a^\dagger a,$$

yang dalam kedua kasus memiliki properti $\hat{N}^n|n\rangle=n|n\rangle$. Satu-satunya perbedaan adalah bahwa $n=0,1,2,3,\dots$ untuk boson tetapi $n=0,1$ hanya untuk fermion. Untuk boson dan fermion, \hat{N} memenuhi hubungan pergantian

$$[\hat{N},a]=-a \quad \text{and} \quad [\hat{N},a^\dagger]=a^\dagger.$$

$$\hat{N}a|n\rangle=(a\hat{N}-a)|n\rangle=(n-1)a|n\rangle$$

$$\hat{N}a^\dagger|n\rangle=(a^\dagger\hat{N}+a^\dagger)|n\rangle=(n+1)a^\dagger|n\rangle.$$

Untuk boson dan fermion, $a|0\rangle\equiv 0$, tetapi untuk fermion, kita juga memiliki $a^\dagger |1\rangle\equiv 0$. Jika kitamenganggap n sebagai jumlah partikel dalam suatu keadaan, kemudian diterapkan ke $|n\rangle$ menghasilkan keadaan,jika keadaan seperti itu $|n-1\rangle$ ada, memiliki satu partikel lebih sedikit. Oleh karena itu, a disebut pemusnahanoperator. Demikian pula, karena a^\dagger diterapkan ke $|n\rangle$ menghasilkan keadaan $|n+1\rangle$, jika keadaan seperti itu ada,

memiliki satu partikel lagi, \dagger disebut operator penciptaan. Dalam kasus fermion, dan masuk sesuai dengan prinsip pengecualian Pauli, suatu keadaan hanya dapat memiliki nol atau satu partikel. Ide-ide ini dapat digeneralisasikan ke sejumlah partikel identik yang memiliki partikel tunggalnegara bagian yang kami nyatakan dengan subskrip Yunani. Untuk boson, hubungan pergantian yang sesuai menjadi

$$[a_{\alpha}, a_{\beta}^{\dagger}] = \delta_{\alpha, \beta}; \quad [a_{\alpha}, a_{\beta}] = 0; \quad [a_{\alpha}^{\dagger}, a_{\beta}^{\dagger}] = 0.$$

Operator nomor untuk keadaan partikel tunggal α adalah $N^{\alpha} = a^{\dagger} a$ dan jelas N^{α} dan N^{β} bolak-balik dan dapat memiliki set status eigen yang sama. Rekan untuk Persamaan menjadi

$$|n_{\alpha}, n_{\beta}, n_{\gamma}, \dots\rangle = \frac{1}{(n_{\alpha}! n_{\beta}! n_{\gamma}! \dots)^{1/2}} (a_{\alpha}^{\dagger})^{n_{\alpha}} (a_{\beta}^{\dagger})^{n_{\beta}} (a_{\gamma}^{\dagger})^{n_{\gamma}} \dots |0, 0, 0, \dots\rangle,$$

dimana keadaan dasar $|0, 0, 0, \dots\rangle$ biasanya disebut keadaan vakum.

Untuk fermion, relasi anticommutation menjadi

$$\{a_{\alpha}, a_{\beta}^{\dagger}\} = \delta_{\alpha, \beta}; \quad \{a_{\alpha}, a_{\beta}\} = 0; \quad \{a_{\alpha}^{\dagger}, a_{\beta}^{\dagger}\} = 0.$$

Dalam hal ini, $a_{\alpha} a_{\alpha} = 0$ dan $a^{\dagger} a a^{\dagger} a = 0$ untuk semua α , tetapi untuk $\alpha = \beta$, kami memiliki $a_{\alpha} a_{\beta} = -a_{\beta} a_{\alpha}$ dan sebuah $a^{\dagger} a a^{\dagger} \beta = -a^{\dagger} \beta a^{\dagger} \alpha$. Untuk fermions juga, N^{α} dan N^{β} bolak-balik, meskipun faktanya mereka melakukannya tidak se jelas boson. Relasi yang sesuai dengan Persamaan.

$$|n_{\alpha}, n_{\beta}, n_{\gamma}, \dots\rangle = (a_{\alpha}^{\dagger})^{n_{\alpha}} (a_{\beta}^{\dagger})^{n_{\beta}} (a_{\gamma}^{\dagger})^{n_{\gamma}} \dots |0, 0, 0, \dots\rangle,$$

di mana satu-satunya nilai yang diizinkan dari n_{α} adalah nol dan satu. Karena operator ini anticommute, seseorang dapat memesannya [8, hal. 268] dengan bertambahnya subskrip ($\alpha < \beta < \gamma < \dots$) kemencegah ketidakpastian ± 1 dalam fase.

Referensi

- [1] E. Fermi, *Thermodynamics*, Dover, New York, 1956.
- [2] H.B. Callen, *Thermodynamics*, second ed., JohnWiley, New York, 1985.
- [3] J.W. Gibbs, *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, vol. 1, Dover, New York, 1961.
- [4] J.W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Ox Bow Press, Woodbridge, CT, 1891.
- [5] C.H.P. Lupis, *Thermodynamics of Materials*, North Holland, New York, 1983.
- [6] C. Kittel, H. Kroemer, *Thermal Physics*, W.H. Freeman, New York, 1980.
- [7] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1958.
- [8] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, second ed., Pergamon Press, New York, 1996.
- [9] R.K. Pathria, P.D. Beale, *Statistical Mechanics*, third ed., Elsevier, New York, 2011.
- [10] G. Holton, Y. Elkana, *Albert Einstein: Historical and Cultural Perspectives*, Dover, Mineola, NY, 1997.
- [11] W.H. Cropper, *Great Physicists*, Oxford University Press, New York, 2004.
- [12] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, New York, 1987.
- [13] H.D. Young, R.A. Freedman, *University Physics*, ninth ed., Addison-Wesley, New York, 1996.
- [14] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer, New York, 2000.
- [15] M. Planck, *Treatise on Thermodynamics*, third ed., Translation of Seventh German, Dover, Mineola, NY, 1926.
- [16] D. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern Thermodynamics*, JohnWiley, New York, 1999.
- [17] B. Widom, *Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2002.
- [18] K. Denbigh, *Principles of Chemical Equilibrium*, third ed., Cambridge University Press, London, 1971.
- [19] L.S. Darken, R.W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.
- [20] R.B. Griffiths, A proof that the free energy of a spin system is extensive, *J. Math. Phys.* 5 (1964) 1215-1222.
- [21] R.T. DeHoff, *Thermodynamics in Materials Science*, McGraw Hill, New York, 1993.
- [22] G.N. Lewis, M. Randall, *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1961 (revised by K.S. Pitzer, L. Brewer).
- [23] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, JohnWiley, New York, 1967.
- [24] T.B. Massalski, *Binary Phase Diagrams*, vol. 1-3, ASM, Metals Park, OH, 1990.
- [25] H. Margenau, G.M. Murpy, *The Mathematics of Physics and Chemistry*, second ed., D. Van Nostrand, Princeton, NJ, 1956.
- [26] R. Courant, D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, vol. I, seventh printing ed., Interscience, Princeton, NJ, 1966.
- [27] J.S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, McGraw-Hill, New York, 1982.
- [28] J.W. Cahn, *Thermodynamics of solid and fluid interfaces*, in: W.C. Johnson, J.M. Blakely (Eds.), *Interfacial Segregation*, ASM International, International Materials Park, OH, 1979, pp. 3-23 (reprinted in *The Selected Works of John W. Cahn*, pp. 379-399).

- [29] W.C. Carter, W.C. Johnson (Eds.), *The Selected Works of John W. Cahn*, TMS, Warrendale, PA, 1998.
- [30] H.M. Princen, The equilibrium shape of interfaces, drops, and bubbles. Rigid and deformable particles at interfaces, in: E. Matijević (Ed.), *Surface and Colloid Science*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [31] F. Larché, J.W. Cahn, A linear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress, *Acta Metall.* 21 (1973) 1051-1063.
- [32] F. Larché, J.W. Cahn, A nonlinear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress, *Acta Metall.* 26 (1978) 53-60.
- [33] W.W. Mullins, R.F. Sekerka, On the thermodynamics of crystalline solids, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 5192-5202.
- [34] R.F. Sekerka, J.W. Cahn, Solid-liquid equilibrium for non-hydrostatic stress, *Acta Mater.* 52 (2004) 1663-1668.
- [35] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, John Wiley, New York, 1972.
- [36] D.W. Hoffman, J.W. Cahn, A vector thermodynamics for anisotropic surfaces, *Surf. Sci.* 31 (1985) 368-388.
- [37] J.W. Cahn, D.W. Hoffman, A vector thermodynamics for anisotropic surfaces—II. Curved and faceted surfaces, *Acta Metall.* 22 (1974) 1205-1214.
- [38] C. Herring, Surface tension as a motivation for sintering, in: W.E. Kingston (Ed.), *The Physics of Powder Metallurgy*, a Symposium Held at Bayside, L.I. New York, August 24-26, 1949, McGraw-Hill, New York, 1951, pp. 143-179.
- [39] G. Wulff, Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen, *Z. Kristallogr. Mineral.* 34 (1901) 449-530. W.W. Mullins, Solid surface morphologies governed by capillarity, in: W.D. Robertson, N.A. Gjostein (Eds.), *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics*, ASM International, International Materials
- [40] Park, OH, 1963, pp. 17-66 (papers presented at a joint symposium of the American Society of Metals and the Metallurgical Society of AIME, October 1962).
- [41] C. Herring, The use of classical macroscopic concepts in surface-energy problems, in: R. Gomer, C.S. Smith (Eds.), *Structure and Properties of Solid Surfaces*, a Conference Arranged by the National Research Council, Lake Geneva, WI, September 1952, University of Chicago Press, Chicago, IL, 1953, pp. 5-81.
- [42] F.C. Frank, Solid surface morphologies governed by capillarity, in: W.D. Robertson, N.A. Gjostein (Eds.), *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics*, ASM International, International Materials Park, OH, 1963, pp. 1-15, (papers presented at a joint symposium of the American Society of Metals and the Metallurgical Society of AIME, October 1962).
- [43] R.F. Sekerka, Analytical criteria for missing orientations on three-dimensional equilibrium shapes, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) 77-82.
- [44] C. Herring, Some theorems on the free energies of crystal surfaces, *Phys. Rev.* 82 (1951) 87-93.
- [45] W.W. Mullins, R.F. Sekerka, Application of linear programming theory to crystal faceting, *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 801-803.
- [46] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1955.
- [47] N. Reingold, *Science in America: A Documentary History 1900-1939*, University of Chicago Press, Chicago, 1981.

- [48] C.E. Shannon, A mathematical theory of communication, Bell Syst. Tech. J. 27 (1948) 379-423; 623-856.
- [49] C.E. Shannon, W. Weaver, The Mathematical Theory of Communications, University of Illinois Press, Urbana, IL, 1949.
- [50] A.I. Khinchin, The entropy concept in probability theory, in: R.A. Silverman, M.D. Friedman (Trans., Eds.), Mathematical Foundations of Information Theory, Dover, New York, 1957, pp. 2-28.
- [51] L. Boltzmann, Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen, Wien Berichte 66 (1872) 275, reprinted in Boltzmann's *Abhandlungen*, vol. 1, Barth, Leipzig, 1909, p. 316.
- [52] F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, second ed., Waveland Press, Long Grove, IL, 2009.
- [53] C.J. Thompson, Mathematical Statistical Mechanics, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1972.
- [54] D. McQuarrie, Statistical Mechanics, University Science Books, Sausalito, CA, 2000.
- [55] M. Planck, Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 2 (1900) 237-245.
- [56] M. Planck, Über eine Verbesserung der Wien'schen Spectral-gleichung, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 2 (1900) 202-204.
- [57] L.I. Schiff, Quantum Mechanics, third ed., Clarendon Press, Oxford, 1968.
- [58] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College Publishing, New York, 1976.
- [59] A. Messiah, Quantum Mechanics, vol. 2, John Wiley, New York, 1962.
- [60] H. Goldstein, Classical Mechanics, Addison-Wesley, Reading, MA, 1959.
- [61] A.M. Guénault, Statistical Physics, Routledge, London, 1988.
- [62] D.M. Dennison, A note on the specific heat of the hydrogen molecule, Proc. R. Soc. Lond. 115 (1927) 483.
- [63] L.A. Girifalco, Statistical Physics of Materials, John Wiley, New York, 1973.
- [64] T.L. Hill, An Introduction to Statistical Thermodynamics, Dover, Mineola, NY, 1986.
- [65] A. Sommerfeld, Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik, Z. Phys. 47 (1928) 1-3.
- [66] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Quantum Mechanics—Non-relativistic Theory, second ed., Addison-Wesley, Reading, MA, 1965.
- [67] P.A.M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, fourth ed., Oxford University Press, London, 1958.
- [68] K. Huang, Statistical Mechanics, John Wiley, New York, 1963.
- [69] E. Merzbacher, Quantum Mechanics, John Wiley & Sons, New York, 1961.
- [70] S. Galam, A. Mauger, A quasi-exact formula for Ising critical temperatures on hypercubic lattices, Physica A 235 (1997) 573-576.
- [71] K. Binder, D.W. Heermann, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, fifth ed., Springer, New York, 2013.
- [72] D.P. Landau, K. Binder, Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, third ed., Cambridge, New York, 2009.
- [73] M.E.J. Newman, G.T. Barkema, Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Oxford University Press, New York, 1999.

- [74] L.M. Sander, *Equilibrium Statistical Physics: With Computer Simulations in Python*, first ed., Leonard M. Sander, Middletown, DE, 2013.
- [75] B.V. Gnedenko, *The Theory of Probability and the Elements of Statistics*, fifth ed., Chelsey, New York, 1989.
- [76] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equations of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087-1092.
- [77] W.K. Hastings, Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications, *Biometrika* 57 (1970) 97-109.
- [78] R.H. Swendsen, J.-S. Wang, Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 86-88.
- [79] U. Wolff, Collective Monte Carlo updating for spin systems, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 361-363.
- [80] L.P. Kadanoff, Scaling laws for Ising models near T_c , *Physics* 2 (1966) 263.
- [81] K.G. Wilson, Renormalization group and critical phenomena. I. Renormalization group and Kadanoff scaling picture, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 3174.
- [82] K.G. Wilson, Renormalization group and critical phenomena. II. Phase space cell analysis of critical behavior, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 3184.
- [83] A.M. Ferrenberg, R.H. Swendsen, New Monte Carlo technique for studying phase transitions, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2635-2637.
- [84] A.M. Ferrenberg, R.H. Swendsen, Optimized Monte Carlo data analysis, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 1195-1197.
- [85] N.F. Carnahan, K.E. Starling, Equation of state for nonattracting rigid spheres, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 635-636.
- [86] R.J. Speedy, Pressure of the metastable hard sphere fluid, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 8591-8599.
- [87] M.D. Rintoul, S. Torquata, Computer simulations of dense hard sphere systems, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9258.
- [88] J.D. Bernal, J. Mason, Co-ordination of randomly packed spheres, *Nature* 385 (1960) 910-911.
- [89] W.W. Wood, F.R. Parker, Monte Carlo simulation of state of molecules interacting with the Lennard-Jones potential, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 720.
- [90] J.-P. Hansen, L. Verlet, Phase transitions of the Lennard-Jones system, *Phys. Rev.* 184 (1969) 151.
- [91] A. Travesset, Phase diagram of power law and Lennard-Jones systems: crystal phases, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 164501.
- [92] E.T. Whittaker, G.N. Watson, *A Course in Modern Analysis*, fourth ed., Cambridge University Press, London, UK, 1969.
- [93] C.E. Weatherburn, On differential invariants in geometry of surfaces with some applications to mathematical physics, *Q. J. Pure Appl. Math.* 50 (1925) 230-269.
- [94] C.E. Weatherburn, On families of curves and surfaces, *Q. J. Pure Appl. Math.* 50 (1927) 350-361.
- [95] C. Johnson, Generalization of the Gibbs-Thomson equation, *Surf. Sci.* 3 (1965) 429-444.
- [96] R. Courant, *Calculus of Variations*, Courant Institute of Mathematical Sciences, New York University, NY, 1962 (revised and amended by J. Moser).
- [97] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, second ed., Addison-Wesley, Reading, MA, 1981.
- [98] M. Abramowitz, I.A. Stegun (Eds.), *Handbook of Mathematical Functions*, ninth ed., National Bureau of Standards, Washington, DC, 1970.

[99] E. Schrödinger, Statistical Thermodynamics, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1962.

[100] J.H. van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, first ed., Oxford University Press, London, 1932.

Values of Selected Physical Constants

Name and symbol	SI value and units	cgs value and units
Magnitude of electronic charge, e	1.602177×10^{-19} C	4.80324×10^{-2} esu
Electron volt, eV	1.602177×10^{-19} J	1.602177×10^{-12} erg
Boltzmann’s constant, k_B	1.380649×10^{-23} J K ⁻¹	1.380649×10^{-16} erg K ⁻¹
Boltzmann’s constant, k_B	8.6173×10^{-5} eV K ⁻¹	
Planck’s constant, h	6.626070×10^{-34} J _s	6.626070×10^{-27} erg s
Planck’s constant, h	4.135668×10^{-15} eV s	
Planck’sconstanth-bar, $\hbar=h/2\pi$	1.054572×10^{-34} J _s	1.054572×10^{-27} erg s
Planck’sconstanth-bar, $\hbar=h/2\pi$	6.582120×10^{-16} eV s	
Constantin $\hbar\omega/k_BT,\hbar/k_B$	7.638234 K s	7.638234 K s
Avogadro’s number, N _A	6.022141×10^{23} mol ⁻¹	6.022141×10^{23} mol ⁻¹
Measure of heat, cal	1.05587×10^3 J	1.05587×10^7 erg
British thermal unit (mean), Btu	4.184 J	4.184×10^7 erg
Gas constant, $R = N_Ak_B$	8.31446 J mol ⁻¹	8.31446×10^7 erg mol ⁻¹
Gas constant, $R = N_Ak_B$	5.189×10^{19} eV mol ⁻¹	
Gas constant, $R = N_Ak_B$	1.987 calmol ⁻¹	1.987 calmol ⁻¹
Measure of pressure, Pa	1 N m ⁻²	10 dyne cm ⁻²
Standard atmosphere of pressure, atm	1.01325×10^5 Pa	1.01325×10^6 dyne cm ⁻²
cm of mercury, cmHg	1.333224×10^3 Pa	1.333224×10^4 dyne cm ⁻²
Electron rest mass, m	9.109384×10^{-31} kg	9.109384×10^{-28} g
Proton rest mass, m_p	1.6726×10^{-27} kg	1.6726×10^{-24} g
Neutron rest mass, m_n	1.674920×10^{-27} kg	1.674920×10^{-24} g
Ratio of proton mass to electron mass, m_p/m	1836.153	1836.153
Atomic mass unit amu, u	1.660539×10^{-27} kg	1.660539×10^{-24} g
Speed of light, c	2.99792458×10^8 m s ⁻¹	2.99792458×10^{10} cm s ⁻¹
Bohrmagneton, $\mu_B=e\hbar/2m$	9.2740×10^{-24} J T ⁻¹	
Bohrmagneton, $\mu_B=e\hbar/2m$	5.788382×10^{-5} eV T ⁻¹	5.788382×10^{-9} eV G ⁻¹
Bohrmagneton, $\mu_B=e\hbar/2mc$		9.274×10^{-21} erg G ⁻¹
Nuclearmagneton, $\mu_N=e\hbar/2m_p$	5.050784×10^{-27} J T ⁻¹	
Nuclearmagneton, $\mu_N=e\hbar/2m_pc$		5.050784×10^{-24} erg G ⁻¹
Steffan-Boltzmannconstant, $\sigma=\pi^2k^4/(60\hbar^3c^2)$ B	5.670×10^{-8} W m ⁻² K ⁻⁴	5.670×10^{-5} erg s ⁻¹ cm ⁻² K ⁻⁴
Reciprocalfinestructureconstant, $\alpha^{-1}=\hbar c/e^2$	137.036	137.036
ElectronComptonwavelength, $\lambda_e=\hbar^2/mc$	3.86159×10^{-15} m	3.86159×10^{-13} cm
Electron radius, $r_e= e^2 /mc^2$	2.817940×10^{-13} m	2.817940×10^{-11} cm
$k_BT= 1$ eV	$T= 1.16\times10^4$ K	$T= 1.16\times10^4$ K
$h\nu=\hbar\omega=1$ eV	$\nu= 2.42\times10^{14}$ Hz	$\omega= 2\pi\nu= 15.2\times10^{14}$ s ⁻¹
Faraday constant, F = eN_A	9.648670×10^4 C mol ⁻¹	9.648670×10^4 C mol ⁻¹
Universal gravitational constant, G	6.674×10^{-11} N m ² kg ⁻²	6.674×10^{-8} dyne cm ² g ⁻²

Avogadro’s number is also known as Lodschmidt’s number, L . See <http://physics.nist.gov/cuu/constants> for the latest recommended values. C= coulomb, cal = calorie, Pa = N m⁻² = pascal, W = J/s = watt, G = gauss, T = tesla = 10⁴ G, esu = electrostatic units.